

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de Génie
Département de génie mécanique
et
UNIVERSITÉ D'ORLÉANS
CNRS - Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs
Orléans, FRANCE

**CARACTÉRISTIQUES DES DÉTONATIONS INSTABLES PRÈS DES LIMITES
D'EXTINCTION ET MÉCANISMES DE COMPÉTITION
DE LA DÉTONATION GALOPANTE**

Thèse de doctorat es sciences appliquées
Spécialité : génie mécanique
Thèse de l'Université d'Orléans

Frédérique Haloua



**National Library
of Canada**

**Acquisitions and
Bibliographic Services**

**395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

**Bibliothèque nationale
du Canada**

**Acquisitions et
services bibliographiques**

**395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada**

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-67108-9

Canada

Résumé

Nous présentons les résultats d'une étude dont le but est de caractériser la propagation instationnaire des détonations en phase gazeuse proche des limites d'extinction. Les expériences ont été menées dans un tube de détonation à section circulaire avec le mélange propane/oxygène stoechiométrique, dilué ou non par l'argon ou par l'hélium. D'autres résultats issus des travaux de Lee *et al.* (1995) ont également été utilisés pour caractériser ces détonations instables. La célérité de la zone de réaction en fonction de la position est mesurée de façon continue grâce à une technique améliorée par Lee (1992) d'interférométrie Doppler micro-ondes qui utilise un guide d'ondes co-axial. Les diagnostics comprennent également des capteurs de pression piezo-électriques et des photodiodes pour obtenir respectivement les évolutions du front de choc et de la zone de réaction. Quatre modes de propagation ont été identifiés : stable, "stuttering", galopant et extinction. Pour chaque mode, nous avons déterminé les pressions initiales limites et la dilution limite d'apparition de la détonation galopante. Pour le mélange non dilué, il a été trouvé que les caractéristiques de la détonation galopante étaient indépendantes des conditions d'initiation, excepté le temps entre l'initiation de la détonation et le premier pic de réinitiation. L'influence de la dilution et du diluant sur l'apparition du régime galopant est également discutée en termes de temps d'induction calculés.

Un modèle analytique simple tenant compte du couplage entre la zone de réaction et le front de choc de la détonation a été élaboré. Ce modèle est validé pour deux résultats analytiques connus. En particulier, il a été trouvé que sous certaines conditions, la décélération du front de choc peut mener à l'accélération de la zone de réaction et vice-versa. Ceci pourrait expliquer le comportement cyclique des ondes de détonation galopantes.

Abstract

We present the results of a study aimed at characterizing the unsteady propagation of near extinction limit gaseous detonations. Experiments were performed in a circular detonation tube with a stoichiometric propane-oxygen mixture, diluted or not with argon or helium. Other results from Lee *et al.* (1995) study were also used to characterize unstable detonations. The velocity of the combustion wave vs. position history is measured continuously with a microwave Doppler interferometer technique improved by Lee (1992) that uses a co-axial waveguide. Diagnostics also include piezo-electric pressure transducers and photodiodes to obtain respectively the shock front and the reaction zone evolutions. Four propagation regimes were identified: stable, "stuttering", galloping, and extinction. For each mode, we determined the limiting initial pressures and the limiting dilution for the appearance of the galloping detonation. For the undiluted mixture, it was found that features of the galloping detonation were independent from the initiation conditions, apart from a delay between the initiation of the detonation and the first reinitiation peak. Influence of dilution and diluent on the onset of the galloping regime is also discussed with computed induction times.

A simple analytical model to account for the coupling between the reaction zone and the shock front of the detonation was elaborated. This model is validated for two analytical known results. En particular, it is found that, under certain conditions, shock deceleration can lead to reaction zone acceleration and vice versa. This might explain the cyclic behavior of galloping detonation waves.

Remerciements

Ce doctorat a été réalisé en cotutelle avec les universités de Sherbrooke et d'Orléans. Je tiens à remercier ici les directions des deux universités qui m'ont permis de compléter cette formation. Cette étude a été effectuée dans les laboratoires LOCUS (Laboratoire d'Ondes de Choc de l'Université de Sherbrooke) du département de génie mécanique de l'Université de Sherbrooke et LCSR (Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs) du CNRS d'Orléans.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes deux directeurs de thèse, à savoir Mme la Professeure Gabrielle Dupré de l'Université d'Orléans qui a su me conseiller avec une infinie patience et une extrême gentillesse et M. le Professeur Martin Brouillette de l'Université de Sherbrooke qui m'a accueillie dans son groupe de recherche et qui m'a guidée dans le développement de cette thèse par ses conseils avisés.

Je voudrais remercier le CRSNG (Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada), les Ministères français de l'Éducation Nationale et des Affaires Étrangères pour leur soutien financier.

Je suis très reconnaissante envers MM. les Professeurs J.H.S. Lee et T.J.F. Pavlasek de l'Université McGill pour avoir mis à ma disposition respectivement le tube de détonation en cuivre et le système micro-ondes. Je remercie M. Jean-Philippe Dionne pour avoir aidé à l'installation du tube de détonation à Sherbrooke.

Il m'est agréable d'exprimer ma sympathie et mes remerciements à mes camarades de laboratoire M. le Dr Julian Lee et M. le futur-Dr Christian Hébert pour les discussions fructueuses que nous avons eues. J'adresse des remerciements particuliers à MM. Denis Lambert et Marc Fillion pour leur précieuse collaboration technique tout au long de cette recherche. Je suis reconnaissante envers Mme Véronique Lienhart et M. Sébastien Bouffard pour leur participation à la réalisation des expériences.

*À l'homme de l'ombre, en témoignage de
mon amour et de ma reconnaissance pour
son éternel soutien*

Table des matières

1	Revue bibliographique	5
1.1	Introduction	5
1.2	Rappels sur la détonation stable auto-entretenu et sur la détonation à spin .	6
1.2.1	La structure tri-dimensionnelle de l'onde de détonation	6
1.2.2	Les caractéristiques de l'onde de détonation stable	8
1.2.3	La détonation à spin	13
1.3	Les ondes de détonation instables	14
1.3.1	La richesse du mélange	14
1.3.2	La nature du mélange	16
1.3.3	Le diamètre du tube	19
1.3.4	L'état de surface intérieure du tube	20
1.3.5	La pression p_1 initiale et la température T_1 initiale	21
1.4	Les détonations galopantes	23

1.4.1	Historique	25
1.4.2	Technique d'interférométrie Doppler micro-ondes appliquée à l'étude de la célérité des ondes de détonation	28
2	Modèles théoriques des ondes de détonation instables et galopantes	30
2.1	Premières théories sur l'instabilité des détonations	30
2.2	Modèle théorique de Ul'yanitskii des détonations galopantes	34
2.2.1	Objectif	34
2.2.2	Hypothèses nécessaires à l'application du modèle	34
2.2.3	Etablissement des paramètres critiques	35
2.3	Théories récentes postérieures à 1981	41
2.4	Modèle analytique d'Eckett d'initiation directe des détonations	43
2.4.1	Objectif	43
2.4.2	Hypothèses	43
2.4.3	Théorie	43
2.4.4	Conclusion	50
3	Partie expérimentale	52
3.1	Les tubes de détonation	52
3.2	Les mélanges gazeux	53

3.3	Mesures des célérités de propagation	54
3.3.1	Célérité moyenne	54
3.3.2	Technique d'interférométrie Doppler micro-ondes	54
3.4	Traitement du signal Doppler micro-ondes	58
3.5	Détermination des temps d'auto-inflammation des mélanges	60
4	Description et discussion des résultats obtenus sur les détonations instables	62
4.1	Nature des mélanges étudiés	62
4.1.1	Limitations observées de la technique d'interférométrie Doppler	64
4.2	Les différents modes de propagation observés	65
4.3	Observation du mode galopant	68
4.3.1	À l'aide du capteur de pression	68
4.3.2	À l'aide de l'interférométrie micro-ondes	69
4.4	Influence de la pression initiale p_1 sur la célérité moyenne de détonation . . .	70
4.5	Effets de la dilution et de la nature du diluant sur les modes de propagation	71
4.6	Effets de la dilution sur le mode galopant	77
4.7	Effets de la pression du gaz initiateur sur le mode galopant	79
4.8	Évaluation de la longueur d'induction	80

4.9	Discussion des résultats obtenus	82
4.9.1	Effet de la célérité du front de choc et de la pression initiale sur la cinétique chimique	82
4.9.2	Effet de la température derrière le choc sur la cinétique	85
4.9.3	Effet du diluant et de la dilution sur le mode galopant	90
5	Analyses numériques et validations	92
5.1	Application du modèle de Ul'yanitskii (1981)	92
5.1.1	Résultats théoriques obtenus	92
5.1.2	Résultats expérimentaux obtenus	98
5.1.3	Conclusion	102
5.2	Application du modèle analytique de Eckett et al. (1997)	102
5.3	Proposition d'un modèle simple tenant compte du couplage entre le front de choc et la zone de combustion de l'onde de détonation	106
5.3.1	Influence du choc sur la zone de combustion	107
5.3.2	Influence du front de réaction sur le front de choc	111
5.3.3	Modèle couplé	112
5.4	Validation du modèle	113
5.5	Conclusion	115

6 Conclusion générale et propositions de travaux futurs	116
Bibliographie	118
ANNEXES	128
A Circuit électronique relié à la photodiode	129
B Programme MATLAB pour le calcul de la célérité de l'onde de combustion en fonction du temps ou de la distance	130
C Mécanisme d'oxydation du propane utilisé dans le programme CHEMKIN pour la détermination des délais d'induction	134

Table des figures

1.1	Schéma de la structure de l'onde de détonation (d'après Lee 1984).	7
1.2	Impression de la trajectoire des points triples formant des cellules de détonation, enregistrée sur feuille de suie, dans le mélange $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 70\%\text{Ar}$ à pression initiale $p_1 = 9,33$ kPa dans un tube à section rectangulaire (Strehlow 1968a). . .	9
1.3	Schéma simplifié d'une cellule de détonation. λ = largeur de la cellule, L = longueur de la cellule, <i>inc</i> = onde incidente, <i>Ma</i> = onde de Mach et <i>Réf</i> = onde réfléchie. . .	9
1.4	Trajectoire lumineuse d'une détonation à spin dans $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ dans un tube de 2,54 cm de diamètre à pression initiale $p_1 = 5,86$ kPa (Schott 1965). . . .	14
1.5	Mesures de la largeur des cellules de détonation λ en fonction de la richesse ϕ du mélange pour différents mélanges combustible/air à pression initiale atmosphérique (Knystautas <i>et al.</i> 1984).	15
1.6	Domaines d'existence des détonations stables et instables dans $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 + \text{ZN}_2$ à pression initiale atmosphérique en fonction de l'inverse du diamètre du tube d et du nombre de moles Z (d'après Manson <i>et al.</i> 1963).	19
1.7	Traces des cellules de détonation dans un tube de 16 mm de diamètre pour le mélange $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ à différentes pressions initiales : (a) $p_1 = 40$ kPa, (b) $p_1 = 53,3$ kPa (grossi), (c) $p_1 = 17,32$ kPa, (d) $p_1 = 6$ kPa (Shchelkin et Troshin 1965).	21

1.8	Détermination de la largeur des cellules de détonation λ en fonction de la pression initiale p_1 et du mélange considéré (Knystautas <i>et al.</i> 1982, Dupré <i>et al.</i> 1989).	22
1.9	Différentes phases de dissociation dans $C_3H_8+5O_2+ZN_2$ (photos (2) et (4)) et $C_2H_4+3,78 O_2+14,2 N_2$ (photos (1) et (3)) à pression atmosphérique (Manson <i>et al.</i> 1963).	24
1.10	Profils de célérité de propagation de flamme dans $C_3H_8+5O_2$ dilué par l'azote ou l'argon à différentes pressions initiales p_1 : (a) ; 76,5% N_2 , $p_1 = 46,65$ kPa et (b) ; 57% Ar, $p_1 = 6,66$ kPa (Edwards et Morgan 1977).	27
2.1	Diagramme distance-temps des chemins des fronts de choc (—) et de réaction (...) lors du découplage de l'onde de choc et de la zone de réaction.	35
2.2	Schéma de changement de repère.	45
3.1	Le tube de détonation T_2 de 38 mm de diamètre et de 25,3 m de long.	53
3.2	Mesures simultanées de luminosité a) et de pression b).	55
3.3	Schéma du système micro-ondes.	56
3.4	Schéma du parcours des fréquences incidente et réfléchi dans le tube de détonation.	57
3.5	Signal Doppler micro-ondes brut obtenu à pression initiale $p_1 = 2,67$ kPa pour une détonation se propageant dans un mélange $C_3H_8+5O_2+6Ar$ dans le tube de détonation T_2 .	58
3.6	(a) Portion du signal précédent ; (b) Le même signal après filtrage.	59
3.7	Transformée de Fourier appliquée à la portion de signal précédent sur 512 points.	59

3.8	(a) Diagramme de la célérité de la zone de combustion en fonction du temps d'enregistrement ; (b) Diagramme de la célérité de la zone de combustion sur toute la longueur du tube de détonation.	60
4.1	Interférogrammes Doppler bruts obtenus lors de la propagation de l'onde dans : (a) $C_3H_8+5O_2+6Ar$ à pression initiale $p_1 = 2,66$ kPa et (b) $C_3H_8+5O_2+6He$ à $p_1 = 1,06$ kPa.	65
4.2	Célérité de l'onde en fonction de la distance pour le mélange $C_3H_8+5O_2$ à différentes pressions initiales : a) $p_1=6,67$ kPa b) $p_1=1,33$ kPa c) $p_1=0,8$ kPa d) $p_1=0,27$ kPa montrant les différents modes de propagation : a) mode stable ; b) mode stuttering ; c) mode galopant ; d) flamme rapide.	66
4.3	Signaux de pression pour $C_3H_8+5O_2+6Ar$ à différentes pressions initiales : (a) $p_1 = 4$ kPa et (b) $p_1 = 1,6$ kPa correspondant à une détonation stable (a) et à un découplage choc-zone de réaction (b).	68
4.4	Portion du signal micro-ondes pour $C_3H_8+5O_2$ à pression initiale $p_1 = 1,06$ kPa.	69
4.5	Célérité moyenne \bar{V} de propagation de l'onde et célérité V_{CJ} dans le mélange $C_3H_8+5O_2$ en fonction de la pression initiale p_1	70
4.6	Célérités moyennes \bar{V} de propagation de l'onde et célérités V_{CJ} dans le mélange $C_3H_8+5O_2$ dilué par : (a) Ar, (b) He, (c) N_2 en fonction de la pression initiale p_1	72
4.7	Célérité de propagation de l'onde dans $C_3H_8+5O_2+14Ar$ en fonction de la distance à pression initiale $p_1 = 2,13$ kPa.	73
4.8	Célérité moyenne de propagation de l'onde dans $C_3H_8+5O_2+6Ar$ en fonction de la pression initiale p_1 dans les tubes T_1 et T_2	73
4.9	Célérité moyenne de $C_3H_8+5O_2+3Ar+3,17He$ en fonction de la pression initiale p_1 dans le tube T_2	74

4.10 Modes de propagation de la détonation dans les mélanges $C_3H_8+5O_2+xX$ (X=Ar, He) en fonction de la pression initiale p_1 et du pourcentage de dilution en Ar et en He.	76
4.11 Schéma général d'une onde de détonation galopante.	77
4.12 Caractéristiques de l'onde de détonation galopante en fonction de la pression initiale p_1 pour les mélanges dilués ou non par l'argon, par l'hélium ou par l'azote : a) période de l'onde galopante. b) extrema (symboles ouverts pour maxima et symboles pleins pour minima) de célérité normalisée. c) pourcentage de la période où $V > V_{CJ}$	78
4.13 Effet de la pression du gaz initiateur p_4 sur : a) le temps Δt_i séparant l'initiation et le premier pic de réinitiation, b) la période Δt_p de l'onde galopante, dans le mélange $C_3H_8/5O_2$ à pression initiale $p_1 = 1,07$ kPa.	80
4.14 Évolution de la longueur de la zone d'induction en fonction de la pression initiale p_1 pour $C_3H_8/5O_2$ dilué à 50 et 60% d'argon.	81
4.15 Temps d'induction τ calculés en fonction de la célérité du front de choc V_s pour le mélange $C_3H_8+5O_2$ et pour quatre pressions initiales p_1	83
4.16 Temps d'induction calculés en fonction de la pression initiale p_1 pour tous les mélanges à la célérité CJ théorique.	84
4.17 Temps d'induction normalisé en fonction de l'inverse de la température derrière le choc T_2 pour les mélanges dilués par l'argon.	86
4.18 Temps d'induction normalisé Y en fonction de l'inverse de la température derrière le choc T_2 pour les mélanges $C_3H_8+5O_2$: a) non dilué et b) dilué par l'hélium.	88

5.1	Distance critique r^* à partir d'un pic de réinitiation pour que la détonation devienne marginale en fonction de la pression initiale p_1 pour le mélange $C_3H_8+5O_2$ pour différentes valeurs de la fonction l dépendant de l'énergie dégagée.	96
5.2	Distance critique r^* à partir d'un pic de réinitiation pour que la détonation devienne marginale en fonction de la pression initiale p_1 pour le mélange $C_3H_8+5O_2$ pour différentes valeurs du facteur de géométrie ν ($\nu = 1$: écoulement monodimensionnel ; $\nu = 2$: bidimensionnel ; $\nu = 3$: tridimensionnel).	98
5.3	Allure de la célérité en fonction de la distance du mélange $C_3H_8+5O_2$ à pression initiale $p_1 = 0,8$ kPa.	99
5.4	Comparaison entre les valeurs de distances critiques r^* théoriques (ronds pleins) et expérimentales (carrés vides) pour $C_3H_8/5O_2$ (mél 1), $C_3H_8/5O_2/6Ar$ (mél 2), $C_3H_8/5O_2/9Ar$ (mél 3) et $C_3H_8/5O_2/6He$ (mél 4).	101
5.5	Célérité de l'onde galopante en fonction du temps pour $C_3H_8/5O_2$ à pression initiale $p_1 = 0,8$ kPa.	103
5.6	Evolution de la célérité de détonation (— expérimentale, ... sinusoïdale) et paramètre d'initiation α en fonction du temps pour le mélange $C_3H_8/5O_2$ à différentes pressions initiales p_1 : a) et b) $p_1 = 0,8$ kPa (détonation galopante), c) et d) $p_1 = 1,33$ kPa (détonation stuttering).	104
5.7	Espace amplitude-période indiquant les courbes "frontières" où le paramètre d'initiation α est égal à 1 pour le mélange $C_3H_8/5O_2$	105
5.8	Diagramme d'onde montrant le processus de couplage dans une onde de détonation.	106
5.9	Évolution du temps d'induction t_i en fonction de la célérité du front de choc V pour différentes valeurs de l'accélération du front de choc dV/dt	108

5.10	Évolution de la dérivée du temps d'induction t_i par rapport à la célérité du front de choc V (dt_i/dV) en fonction de la célérité du front de choc V pour différentes valeurs de l'accélération dV/dt	110
5.11	Évolution du rapport de la célérité de la zone de réaction sur la célérité du front de choc V_r/V en fonction de V	111
5.12	Diagramme d'onde montrant schématiquement l'interaction choc-réaction.	112
5.13	Évolution de la célérité de l'onde de choc en fonction de la distance pour les trois cas (C : initiation franche, B : légère réinitiation et A : extinction) envisagés par Eckett et al. (1997).	113
5.14	Diagrammes d'onde (a et c) et évolutions de la célérité de l'onde (b et d) du front de choc et de réaction correspondant aux cas A et C de Eckett et al. (1997).	114
A.1	Circuit électronique permettant de visualiser le signal de la photodiode.	129

Liste des tableaux

1.1	Valeurs de l'énergie critique d'initiation E_c d'une détonation sphérique dans plusieurs mélanges combustible/O ₂	12
1.2	Domaines de détonabilité en pourcentage molaire de combustible dans les mélanges hydrocarbures/O ₂ dans un tube de 2,54 cm de diamètre à pression initiale atmosphérique (Michels <i>et al.</i> 1970).	16
1.3	Domaines de détonabilité en pourcentage volumique de combustible dans les mélanges hydrocarbures/air dans un tube de 7 cm de diamètre à pression initiale atmosphérique (Borisov et Loban 1977).	17
1.4	Influence du mélange sur la structure de détonation (Moen <i>et al.</i> 1985). . . .	17
1.5	Diamètres critiques d_c pour différents mélanges stoechiométriques avec l'air à pression initiale atmosphérique (Bull <i>et al.</i> 1982).	18
1.6	Influence du diamètre d du tube sur les limites de détonabilité (données citées par Libouton 1983).	20
1.7	Largeur de cellule de détonation λ pour deux températures initiales différentes à pression initiale $p_1 = 101,3$ kPa (Tieszen <i>et al.</i> 1991).	23
1.8	Variation du temps d'inflammation τ pour deux mélanges C ₃ H ₈ +xO ₂ (Saint-Cloud <i>et al.</i> 1972).	23

3.1	Coefficients de participation aux réactions trimoléculaires de différents gaz. .	61
4.1	Mélanges et domaines de pression initiale étudiés issus de Lee <i>et al.</i> (1995). .	63
4.2	Mélanges et domaines de pression initiale étudiés dans T ₂	63
4.3	Célérités moyennes normalisées de l'onde de détonation (\bar{V}/V_{CJ}) pour le mélange C ₃ H ₈ +5O ₂ , dilué par l'argon, par l'hélium (25, 50 et 60 mol%) et par l'azote (50 %) en fonction de la pression initiale p_1 et mode de propagation observé (sta=stable, stu=stuttering, gal=galopante et ext=extinction). Les résultats pour le mélange dilué par l'azote sont issus de Lee <i>et al.</i> (1995). .	76
5.1	Mélanges et pressions initiales p_1 pour lesquelles ont été observées des détonations galopantes.	93
5.2	Fonction ε^l dépendant de la distance critique r^* (voir eq.(2.17)) et relations donnant les conditions critiques (célérité V^* et température T^*) des mélanges étudiés à base de propane en fonction du facteur l dépendant de la chaleur dégagée.	95
5.3	Relation de la distance critique r^* en fonction du facteur l dépendant de la chaleur dégagée.	96
5.4	Valeurs théoriques de la distance critique r^* pour tous les mélanges étudiés à base de propane pour un facteur $l = 1,5$ dépendant de la chaleur dégagée et pour une géométrie plane $\nu = 1$	97
5.5	Valeurs théoriques de la distance critique r^* en fonction du paramètre géométrique ν pour le mélange stoechiométrique non dilué C ₃ H ₈ /5O ₂ pour un facteur l dépendant de l'énergie dégagée égal à 1,5.	98
5.6	Valeurs expérimentales de la distance critique r^* pour tous les mélanges considérés dans cette étude.	100

Notations

A	facteur pré-exponentiel cinétique de k en $\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$ ou cste reliant λ et Δ
c	vitesse du son (m.s^{-1})
d	diamètre du tube (m)
E	énergie (J.m^{-2} pour $\nu = 1$, J.m^{-1} pour $\nu = 2$ et J pour $\nu = 3$)
E_a	énergie d'activation du mélange considéré (J.mol^{-1})
f	fréquence (Hz)
l	fonction entrant dans la théorie de Ul'yanitskii
L	longueur de la cellule de détonation (m)
m	masse d'un composé (kg)
M	nombre de Mach
M_a	masse molaire (kg.mol^{-1})
n	nombre de moles d'un composé (mol)
p	pression (kPa)
Q	chaleur de la réaction par unité de masse du réactif (J.kg^{-1})
r	distance (m)
R	constante des gaz parfaits ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
S	distance entre deux ondes transverses
T	température (K)
u	célérité du gaz dans le repère du laboratoire (m.s^{-1})
V	célérité de la détonation dans le repère du laboratoire (m.s^{-1})
\bar{V}	célérité moyenne de détonation (m.s^{-1})
Vol	volume (m^3)
w	célérité des particules dans le repère de l'onde de choc (m.s^{-1})
x, y, z	fraction massique
α	paramètre d'initiation dans la théorie de Eckett
γ	rapport des capacités calorifiques
δ	paramètre de dispersion de célérité
Δ	longueur d'induction (m)
λ	largeur d'une cellule de détonation (m)
Ω	vitesse de la réaction chimique
ν	géométrie de la détonation (1 ; plane, 2 ; cylindrique et 3 ; sphérique)
ϕ	richesse = rapport d'équivalence
ρ	masse volumique (kg.m^{-3})
τ	temps d'induction (s)
θ	énergie d'activation adimensionnelle
ξ	degré d'avancement de la réaction chimique
$[gaz]$	concentration du composé considéré (mol.cm^{-3})

Principaux indices

CJ	état Chapman-Jouguet
VN	état Von Neumann
c	état critique
1	état des gaz en avant du front de choc
2	état des gaz en arrière du front de choc
4	état du gaz initiateur
a	état atmosphérique
*	lieu ou instant du découplage après la réinitiation précédente
s	état au choc (dans une détonation CJ ou non)
0	condition initiale de la zone d'initiation de la détonation
D	Doppler
r	réflexion de la fréquence

Présentation de l'étude

Depuis des décennies, des équipes de recherche appartenant aux cinq continents ont étudié les ondes de détonation, qu'elles se propagent en milieu confiné ou non, à grande échelle ou non, en phase solide, liquide ou gazeuse. L'observation de ces ondes de détonation a permis, petit à petit, grâce à des techniques expérimentales de plus en plus évoluées, d'établir leurs conditions d'initiation et de propagation. La connaissance des caractéristiques dynamiques et chimiques de l'onde de détonation a contribué à expliciter sa structure.

Pour des conditions initiales données, à l'intérieur des limites de détonabilité, différents modes de propagation de détonation sont observés. L'un de ces modes appelé mode galopant, rendant la détonation particulièrement instable, est le sujet de cette étude. Sa principale caractéristique est l'allure de sa célérité qui est parfois basse et parfois très élevée ; ceci de façon périodique. Les ondes de détonation "galopantes", dont l'origine de l'appellation est attribuée à Duff en 1963, présentent un aspect très dangereux. Il est alors apparu important de connaître les conditions d'existence et de cerner les différentes propriétés intrinsèques à ce régime de propagation. Ce furent les objectifs que se sont fixés plusieurs équipes de recherche parmi lesquelles nous pouvons citer Edwards et ses collaborateurs en Grande-Bretagne ainsi que Manson et ses collaborateurs en France, ces deux équipes oeuvrant dans les années 1960 et 1970.

Plusieurs tentatives de modélisation et d'analyse théorique des ondes de détonation galopantes nous ont renseignés sur l'évolution instationnaire des gaz dans l'onde en établissant initialement les équations de conservation de masse, de quantité de mouvement et d'énergie. On s'est aperçu également que l'initiation des détonations était un sujet qui pouvait aider à expliquer l'instabilité des détonations. Ainsi, plusieurs équipes de recherche se sont penchées sur l'établissement d'une théorie se rapportant à l'initiation. Ul'yaniskii, Vasiliev, Klein, Clavin, Lee et d'autres représentent le noyau de chercheurs qui s'est intéressé à déterminer

théoriquement les éléments caractéristiques de l'initiation et des détonations instables.

Après avoir observé également des ondes de détonation "galopantes" en milieu confiné et en phase gazeuse dans des mélanges impliquant le propane principalement, nous avons essayé d'expliquer certaines caractéristiques générales de cette onde de détonation à l'aide de la cinétique chimique.

Le dispositif expérimental consiste en l'utilisation d'une nouvelle technique non intrusive d'interférométrie Doppler micro-ondes comprenant deux guides d'ondes dont le but est de mesurer la célérité de l'onde de détonation de façon continue. Cette technique a été développée par Julian Lee à l'Université McGill de Montréal.

Munis des résultats de ces expériences, notre motivation s'est portée sur l'établissement d'un modèle simple de la détonation galopante. Ce modèle tient compte essentiellement du couplage existant entre le front de choc (qui amène les gaz frais à un état de haute pression, température et masse volumique) et la zone de combustion qui brûle ces gaz comprimés par le front de choc.

Les différents points que nous venons d'évoquer seront développés dans cette étude.

Chapitre 1

Revue bibliographique

1.1 Introduction

A la suite d'évènements accidentels survenus au cours du transport de gaz combustibles, de leur stockage ou de leur utilisation et qui ont conduit à des détonations, il est apparu essentiel de connaître les limites de détonabilité de ces gaz explosifs et plus particulièrement les conditions d'existence de détonations instables. Dans le but de cerner ces conditions, cette revue bibliographique s'attache d'abord à établir l'historique des détonations ainsi que les caractéristiques des détonations stables jusqu'à l'apparition de la détonation à spin. Puis dans un deuxième temps, en se situant dans le domaine des détonations instables, nous examinons les paramètres influençant les limites des détonations. Les détonations galopantes, terme associé à l'allure de la célérité de l'onde présentant de larges fluctuations périodiques, nous concernent plus particulièrement. Leurs conditions d'existence se situent en dehors des limites précédemment discutées. Ces détonations très instables, étranges par leur comportement cyclique, observées par différentes équipes de recherche, sont ensuite examinées.

1.2 Rappels sur la détonation stable auto-entretenue et sur la détonation à spin

Une onde de choc se propageant dans un gaz combustible mélangé à un gaz oxydant en proportion convenable, suivie d'une zone de réaction chimique, le tout allant à une célérité constante supersonique, est communément appelée une détonation. Cette détonation peut être initiée par une onde de choc, par une charge explosive (gazeuse ou condensée) ou par accélération brutale d'une flamme. À la fin du siècle dernier et au début de celui-ci, Chapman (1899) et Jouguet (1905) établirent la solution du système d'équations de conservation en 1D au passage du front de détonation où la célérité des gaz derrière ce front est sonique par rapport au front de détonation (nombre de Mach $M=1$). La solution donne les conditions de pression, de température, de densité et de célérité des gaz derrière l'onde de détonation.

Par la suite, les études des détonations au voisinage des limites ont amené des précisions sur l'onde de détonation. Un autre modèle uni-dimensionnel de la structure de l'onde de détonation a été établi par Zel'dovich (1940), Von Neumann (1942) et Döring (1943), appelé le modèle ZND. Ce modèle consiste en une onde de choc plane comprimant et chauffant adiabatiquement les particules de gaz frais qui, après un certain temps appelé temps d'induction τ ou après la distance correspondante Δ (appelée distance d'induction), réagissent lors d'une réaction chimique exothermique. Une fois formée, la détonation qui se propage à la célérité Chapman-Jouguet V_{CJ} (modèle précédent) est maintenue grâce à un couplage entre le front de choc et la zone réactionnelle. En effet, l'énergie issue de la réaction chimique arrive au front de choc par ondes de compression puis l'onde de choc comprime à son tour les gaz frais et ainsi de suite. Ce processus permet à l'onde de détonation de garder sa célérité constante et d'être indépendante des conditions d'initiation. On dit qu'elle est auto-entretenue.

1.2.1 La structure tri-dimensionnelle de l'onde de détonation

Un certain nombre d'observations de la structure de l'onde de détonation ont mis en évidence de fortes discontinuités au niveau du front de détonation (Denisov et Troshin 1959 et 1960). Ces discontinuités ont une forme tantôt concave, tantôt convexe par rapport aux gaz frais. Des ondes de pression de force différente sont responsables de cette forme particulière du front de détonation. Les points d'intersection de ces ondes de pression changent de position

sur le front de détonation au cours de sa propagation.

Ces observations ont été possibles grâce à la technique du dépôt de suie qui consiste à déposer de la suie sur une feuille qui épouse les parois du tube. Au passage de la détonation, une trace représentant la trajectoire des points d'intersection des ondes de pression est laissée sur la feuille. Des techniques expérimentales de plus en plus perfectionnées ont permis d'examiner plus localement le comportement de l'onde de détonation. Nous pouvons également citer la méthode photographique, élaborée à partir d'une caméra à tambour et développée par Campbell et Woodhead (1926) et (1927) dans les mélanges $\text{CO}/\text{H}_2/\text{O}_2$ aux limites et qui permettait de visualiser l'onde de détonation et ainsi de voir que sa configuration locale était tri-dimensionnelle. Ces auteurs ont aussi montré que la zone de combustion de la détonation n'était pas plane.

L'utilisation des diagnostics énoncés ci-dessus a permis ensuite d'affirmer que toutes les détonations stables sont intrinsèquement instables et présentent une structure tri-dimensionnelle (Denisov et Troshin 1962, Oppenheim *et al.* 1963, Shchelkin 1966, Strelhow 1968, Edwards 1969 et Fickett et Davis 1979). La figure 1.1 présente le schéma de la structure tri-dimensionnelle de l'onde de détonation. Au point triple A s'interceptent trois ondes de choc : AI représente le choc incident, AM l'onde de Mach qui est la plus intense et ABC l'onde réfléchie ou onde transverse. Sur la feuille enduite au préalable de suie, on remarque la trajectoire des points triples A au cours de la propagation de la détonation et qui donne un aspect général de mailles ou de cellules.

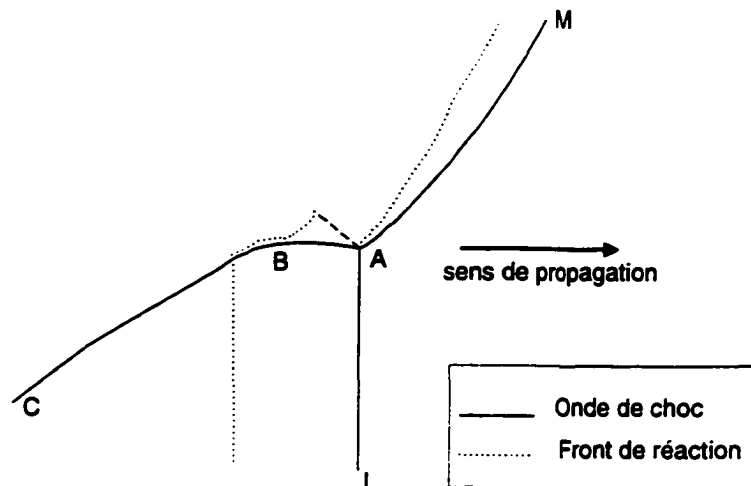


FIG. 1.1: Schéma de la structure de l'onde de détonation (d'après Lee 1984).

1.2.2 Les caractéristiques de l'onde de détonation stable

Une onde de détonation est dite stable lorsque sa célérité reste constante sur une longue distance et lorsque le couplage onde de choc-zone de réaction est fort. Plus précisément, on peut caractériser la stabilité d'une onde de détonation par différents paramètres tels que la largeur λ de la cellule de détonation, la longueur d'induction à la détonation Δ ou l'énergie critique d'initiation d'une détonation sphérique E_c .

La largeur λ de la cellule de détonation

Les dimensions de la cellule de détonation (sa largeur λ et sa longueur L) sont des paramètres dynamiques fondamentaux de détonation. White (1961), Denisov et Troshin (1962), Shchelkin et Troshin (1963 et 1965), Schott (1965) et Strehlow (1968a) ont utilisé différentes méthodes pour déterminer cette largeur λ , reprises plus tard notamment par Voitsekhovskii *et al.* (1969), Manzhaley (1977), Libouton *et al.* (1981b), Bull *et al.* (1982), Knystautas *et al.* (1984), Bauer *et al.* (1986) (qui ont mis au point un nouveau dispositif basé sur l'optique), Shepherd *et al.* (1986) et Desbordes (1990) pour établir les limites de détonation. Libouton *et al.* (1975) puis Bull *et al.* (1982) et Westbrook *et al.* (1984) étudièrent le lien de la largeur de la cellule avec la cinétique chimique des réactions d'oxydation. Bull *et al.* (1982), Knystautas *et al.* (1984) et Moen *et al.* (1984) ont mesuré les tailles des cellules dans des mélanges hydrocarbures/ O_2 , hydrocarbures/air mais aussi dans des mélanges ayant pour combustible l'hydrogène. À basse pression initiale, Strehlow et Engel (1969) ont mesuré la largeur de la cellule λ pour $H_2+0,5O_2$, $C_2H_4+3O_2$ et $C_2H_2+2,5O_2$ et Voitsekhovskii *et al.* (1966) pour $C_2H_2+2,5O_2$. La figure 1.2 montre l'aspect de la trajectoire de points triples formant des cellules dans un tube à section rectangulaire (dont un côté est très petit) dans le mélange $2H_2+O_2+70\%Ar$ à pression initiale $p_1 = 9,33$ kPa (Strehlow 1968a). La propagation de la détonation va de gauche à droite. Un schéma simplifié de la cellule de détonation est présenté sur la figure 1.3. Les ondes incidente, réfléchie, et de Mach sont représentées sur la deuxième partie de la cellule, là où l'onde décroît de plus en plus en intensité. La maille ABCD qui se reproduit périodiquement, caractérise par sa taille un mélange donné à une pression initiale donnée. Dans un tube donné, plus on s'approche des limites de détonabilité, plus la taille des mailles croît. La limite est atteinte quand une demi-maille occupe toute la largeur d'un tube rectangulaire (Libouton 1983). On est alors en présence d'un seul point triple. Nous verrons plus loin l'importance de la largeur de la cellule de détonation et de l'allure de la

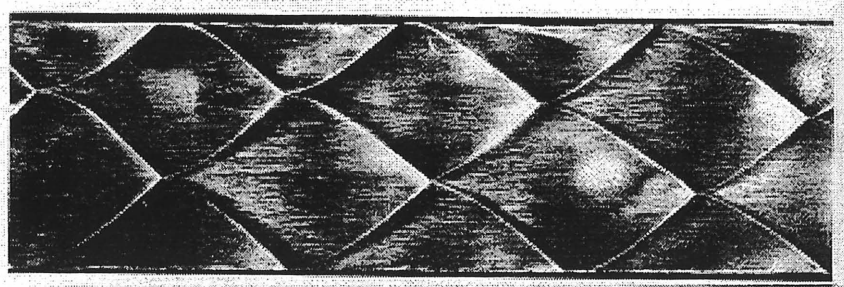


FIG. 1.2: Impression de la trajectoire des points triples formant des cellules de détonation, enregistrée sur feuille de suie, dans le mélange $2\text{H}_2 + \text{O}_2 + 70\%\text{Ar}$ à pression initiale $p_1 = 9,33 \text{ kPa}$ dans un tube à section rectangulaire (Strehlow 1968a).

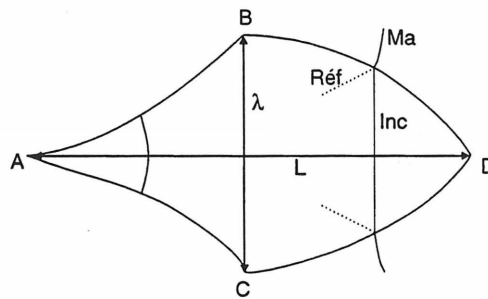


FIG. 1.3: Schéma simplifié d'une cellule de détonation. λ = largeur de la cellule, L = longueur de la cellule, *inc* = onde incidente, *Ma* = onde de Mach et *Réf* = onde réfléchie.

cellule dans l'apparition des détonations instables.

Au début de chaque maille en A, la célérité de l'onde est environ $1,6 V_{CJ}$. A la fin de la maille en D, la célérité n'est plus que de $0,6 V_{CJ}$ (fig. 1.3). Entre les deux points, la célérité n'a cessé de décroître et la longueur d'induction Δ de croître. Néanmoins, la célérité moyenne le long d'une cellule est proche de V_{CJ} . Le comportement de l'onde de détonation à l'intérieur d'une cellule a été étudié par Vasiliev et Nikolaev (1978) et Dormal *et al.* (1983). A un point se situant à peu près au milieu de la cellule, le début du découplage a lieu entre l'onde de choc et la zone de réaction chimique. Les ondes transverses, dans la deuxième moitié de la cellule, générées par l'onde de choc des cellules voisines qui présentent, elles, un couplage, subissent une collision qui provoque une détonation dont la célérité est à nouveau portée à $1,6 V_{CJ}$ en D.

Grâce à la connaissance de la longueur L ou de la largeur λ de cellule, on peut savoir si la détonation est susceptible d'être stable ou non stable. Il est intéressant de noter le travail fait par différentes équipes de recherche pour modéliser la taille d'une cellule de détonation

(Kailasanath *et al.* 1985 et Shepherd et Tieszen 1986 et bien d'autres par la suite).

La longueur d'induction Δ ou le temps d'induction τ

Une détonation stable se caractérise par un temps d'induction τ très court. Le temps d'induction est le temps mis par une particule de gaz pour aller du front de choc au début de la réaction chimique. Le début de la réaction n'étant pas brutal, on peut le définir comme étant l'instant où le gradient de température des gaz est maximum, ou bien l'instant où la concentration en radicaux OH est égale à la moitié de celle à l'équilibre. Ce temps d'induction τ correspond à une distance Δ derrière l'onde de choc le long de laquelle le gradient de densité est pratiquement nul ou en tout cas très faible (zone Von Neumann). L'ordre de grandeur pour le temps d'induction τ , lors d'une détonation stable, est la μ seconde. La distance d'induction Δ peut être déterminée par différentes méthodes. Notamment, Westbrook *et al.* (1984) ont considéré un mécanisme détaillé de la réaction d'oxydation du propane à volume constant et calculé le temps d'induction τ , puis Δ à partir de la relation $\Delta = \tau(V_{CJ} - u_2)$ où u_2 est la vitesse des particules de gaz dans la zone d'induction. La sensibilité qu'a un mélange explosif à détoner dépend de la valeur de la zone d'induction Δ ou du temps d'induction τ .

L'oxydation du propane, étudiée par Westbrook et Pitz (1984), dans le but de déterminer une dépendance entre le temps d'induction et les concentrations initiales (en mol·cm⁻³), conduit à une relation (d'après Burcat *et al.* 1971), telle que :

$$\tau(s) = 4,4 \cdot 10^{-14} \exp(21240/T_2) [Ar]^0 [C_3H_8]^{0,57} [O_2]^{-1,22} .$$

La taille de la zone d'induction Δ peut être également déterminée expérimentalement par une relation linéaire entre Δ et λ , telle que l'a suggéré Shchelkin et Troshin (1965) ; $\lambda = A\Delta$ où A est une constante propre au mélange étudié. En connaissant la cinétique des mécanismes d'oxydation des mélanges considérés et une valeur expérimentale de λ , on peut déterminer le paramètre A. Manzhaley *et al.* (1974) dans les mélanges H₂/O₂, puis Westbrook *et al.* (1984) dans les mélanges comprenant les hydrocarbures CH₄, C₂H₂ et C₃H₈ avec O₂, Bauer *et al.* (1986) dans CH₄, C₂H₄ et C₃H₈ et Dupré *et al.* (1989) dans N₂H₄ et H₂ notamment ont, à leur tour, proposé cette relation en donnant 29 comme valeur moyenne à A. Cette valeur s'est avérée être une moyenne car pour les mélanges combustible/air, elle oscille autour de 10 et pour les mélanges combustible/O₂, A est environ égal à 50. Westbrook (1982) et Westbrook et Urtiew (1982) trouvèrent A=10,14 pour C₂H₄/air et A=52,23 pour H₂/air stoechiométrique. Westbrook (1982) est parvenu à un domaine de valeurs pour A pour les

mélanges hydrocarbures/air (entre 10 et 20) et un autre domaine de valeurs pour les mélanges hydrocarbures/O₂ (au dessus de 60). D'autre part, Roller et Shepherd (1982) ont démontré que A pouvait varier avec la richesse ϕ pour les mélanges H₂/air. Sans établir une corrélation linéaire exacte, la même relation $\lambda = A\Delta$ a été obtenue par Knystautas *et al.* (1984).

De même que la longueur d'induction Δ est reliée à la largeur de la cellule de détonation λ , il en est de même pour deux autres paramètres dynamiques illustrant la structure moderne de l'onde de détonation qui sont le diamètre critique d_c et l'énergie critique d'initiation E_c .

Le diamètre de tube critique d_c

Le diamètre de tube critique d_c est le diamètre minimal du tube nécessaire à la transmission directe d'une détonation plane d'un milieu confiné vers un espace non confiné contenant le même mélange. L'onde de détonation plane se transforme alors en une onde de détonation sphérique. Ce paramètre d_c peut être choisi pour évaluer la sensibilité de mélanges explosifs à la détonation.

D'abord proposée par Mitrofanov et Soloukhin (1965) dans les mélanges C₂H₂/O₂ puis confirmée par Edwards *et al.* (1979), la relation empirique $d_c = 13\lambda$ délimite également le domaine de stabilité des détonations. Knystautas *et al.* (1982) et (1984) confirment cette relation avec des combustibles mélangés en quantité stoechiométrique avec l'air comme H₂, C₂H₂, C₃H₈ ou C₄H₁₀ à différentes pressions initiales. Plus tard, Dupré *et al.* (1989) la valident également, pour l'hydrazine notamment. Les expériences montrent qu'une diminution de d_c (comme de λ) est la manifestation d'une sensibilité accrue à la détonation du mélange combustible/comburant. Par contre, il est intéressant de noter les travaux de Desbordes *et al.* (1989) qui ont observé que le diamètre critique de transmission d'une détonation était relié à la taille caractéristique de sa structure par $d_c = 26\lambda$ et non 13 dans le mélange C₂H₂+2,5O₂ fortement dilué par l'argon (75%) pour un degré de force de la détonation défini par M/M_{CJ} (où M est le nombre de Mach) égal à 1. Le même résultat est obtenu pour une dilution plus petite (voire nulle) et un degré de force de détonation supérieur à 1 (détonation surpressée).

L'énergie critique E_c requise pour initier directement une détonation sphérique

Le mode d'initiation de la détonation et l'énergie mise en jeu peuvent déterminer le mode de propagation. En relation directe avec le diamètre critique de tube d_c , il existe une énergie critique (ou minimum) d'initiation E_c nécessaire pour initier directement une détonation sphérique dans un mélange donné (Lee et Matsui 1977). L'énergie critique E_c évalue la sensibilité de ce mélange à exploser.

Lee et Matsui (1977) ont développé une expression, sur la base de Zel'dovich *et al.* (1956), d'une énergie critique d'initiation nécessaire pour obtenir une détonation sphérique en milieu non confiné à partir d'une détonation plane produite dans un tube de diamètre d_c (diamètre critique) :

$$E_c = \frac{\pi p_{CJ} u_{CJ} d_c^3}{24 c_{CJ}}$$

Cette énergie critique E_c est reliée ainsi à λ et à Δ . p_{CJ} , u_{CJ} et c_{CJ} sont respectivement la pression, la vitesse des particules dans le repère du laboratoire et la célérité du son au plan CJ. En fonction de λ , et donc de E_c , la stabilité de la détonation sera plus ou moins accentuée. L'acétylène étant un combustible détonant facilement, il est normal de trouver que son énergie critique E_c est l'une des plus basses. Le tableau 1.1 donne quelques valeurs d'énergie critique E_c d'initiation d'une détonation sphérique dans plusieurs mélanges combustible/ O_2 (Matsui et Lee 1978) :

Mélange	E_c (J)
40% C_2H_2 (pris comme référence)	$3,84 \cdot 10^{-4}$
33,3% C_2H_4	$0,72 \cdot 10^{-1}$
25% C_3H_6	$2,03 \cdot 10^{-1}$
22,2% C_3H_8	$5,77 \cdot 10^{-1}$
28,6% C_2H_6	1,07

TAB. 1.1: Valeurs de l'énergie critique d'initiation E_c d'une détonation sphérique dans plusieurs mélanges combustible/ O_2 .

Si, expérimentalement, les conditions sont telles qu'une cellule non entière est imprimée sur la feuille de suie (ou si aucune trace de points triples n'est visible), ou bien que le temps d'induction τ est trop grand pour assurer le couplage onde de choc-zone de réaction, ou bien que le diamètre d du tube est trop faible, la détonation ne peut plus être maintenue et on atteint alors les limites de détonabilité. La limite de propagation d'une détonation stable

dans un tube est communément reconnue comme étant la détonation à spin ou détonation à une seule tête.

1.2.3 La détonation à spin

Depuis les premières expériences révélant l'existence des détonations en tant qu'ondes de combustion se propageant à célérité supersonique, on a tenté d'élaborer une théorie des détonations en phase gazeuse en associant la dynamique des gaz à la cinétique chimique. À l'observation des photographies de flamme, on s'est aperçu que les détonations présentaient un front d'onde ondulatoire et des stries en arrière des gaz brûlés malgré la propagation uniforme des ondes de détonation (Manson 1946 et Fay 1952). Campbell et Woodhead (1926) observèrent eux aussi la non-planéité de la zone de combustion : une tête lumineuse de l'onde de détonation (point d'intersection des trois ondes précédemment présentées) semblait se déplacer d'une façon hélicoïdale sur les parois, le long du tube. Aux limites de propagation d'une détonation, on suit l'évolution d'une seule tête lumineuse aux parois et nous sommes en présence d'une détonation particulière appelée **détonation à spin**. Longtemps présentée comme une caractéristique particulière de certains cas de détonations, nous savons désormais que la détonation à spin existe dans toutes les détonations proches des limites de propagation. Dans un tube à section circulaire de diamètre d , la configuration d'une détonation à spin serait définie par une largeur de cellule λ égale à $2\pi d$ (Dupré *et al.* 1991).

Denisov et Troshin (1960) ont, à leur tour, étudié la structure unique de la détonation à spin dans $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ tandis que Dove et Wagner (1962) l'ont observée dans les mélanges $4\text{CO} + \text{O}_2 + \text{ZH}_2$ avec Z compris entre 0,05 et 0,43. Dove et Wagner (1962) ont proposé que la détonation à spin à une seule tête soit considérée comme étant le mode stable le plus bas et qu'elle représente la limite de détonation stable. Notons les observations de Schott (1965) sur la détonation à spin dans les mélanges $6,7\%\text{C}_2\text{H}_2 + 10\%\text{O}_2$ dilués à 83,3% d'argon dans un tube circulaire de 2,54 cm de diamètre. La figure 1.4 montre le parcours hélicoïdal du point triple à $p_1 = 5,86$ kPa où l'on peut mesurer la période spatiale P (pas de l'hélice ou "spin pitch").

La théorie des détonations à spin a été élaborée par Manson (1946) et Fay (1952). La théorie de Manson (1946) établit la fréquence du mouvement hélicoïdal du front de l'onde. Elle a été vérifiée par Brochet *et al.* (1961). En plus de déterminer la fréquence vibrationnelle

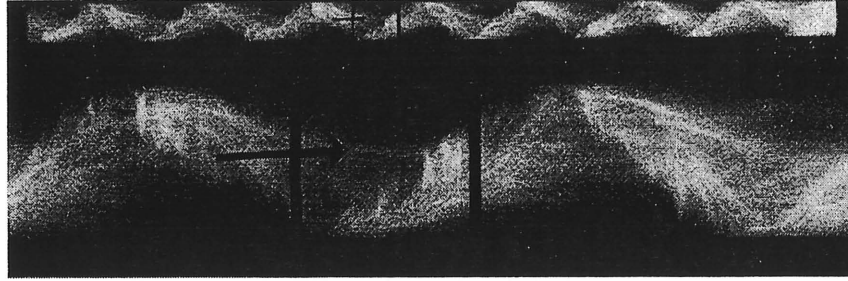


FIG. 1.4: Trajectoire lumineuse d'une détonation à spin dans $C_2H_2/O_2/Ar$ dans un tube de 2,54 cm de diamètre à pression initiale $p_1 = 5,86$ kPa (Schott 1965).

naturelle des produits de combustion derrière l'onde de détonation, Fay (1952) a établi une relation permettant de connaître le pas P de l'hélice : $P/d = \pi(\gamma_0 + 1)/\gamma_0 k_n$ où d est le diamètre du tube, γ_0 le rapport des chaleurs spécifiques derrière l'onde de détonation et k_n la première racine de la dérivée première de la fonction de Bessel d'ordre n . Lorsqu'aucune trace de point triple n'est visible, la détonation est instable. Dans ce qui suit, l'influence de différents paramètres menant à ces ondes de détonation instables est étudiée.

1.3 Les ondes de détonation instables

Les paramètres chimiques et dynamiques responsables de l'instabilité de la détonation sont la richesse du mélange ϕ , la nature même du mélange (choix du combustible et ajout ou non de diluants), le diamètre du tube d , l'état de surface intérieure du tube, la pression p_1 ou la température initiale T_1 du mélange et l'énergie mise en jeu pour initier la détonation. L'influence et l'importance de ces paramètres sur les limites de détonation sont énoncées par A.A. van Tiggelen *et al.* (1968).

1.3.1 La richesse du mélange

La richesse ϕ (ou rapport d'équivalence) d'un mélange se définit comme :

$$\phi = \frac{[carburant]/[comburant]_{mel}}{[carburant]/[comburant]_{stoechio}}$$

On dit qu'un mélange est riche si $\phi > 1$ et pauvre si $\phi < 1$. Lorsque $\phi = 1$, le mélange est en proportion stoechiométrique. Les limites de détonabilité comprennent un domaine

de concentration en combustible (ou richesse) à l'intérieur duquel la propagation d'une détonation se fait de façon auto-entretenue. En dehors de ces limites, la détonation est instable ou inexistante. La richesse est un facteur important influant sur les limites de détonation.

L'évolution de la taille de cellule de détonation (largeur λ essentiellement) renseigne sur la sensibilité qu'a un mélange combustible/comburant à détoner. La détermination du paramètre λ en fonction de la richesse ϕ pour divers combustibles a fait l'objet de nombreuses études. La figure 1.5 présente différentes mesures de largeur λ de cellules de détonation en fonction de la richesse ϕ du mélange, pour les mélanges CH_4 , C_4H_{10} , C_3H_8 , C_2H_6 , C_2H_4 , H_2 et C_2H_2 /air à pression initiale atmosphérique (Knystautas *et al.* 1984).

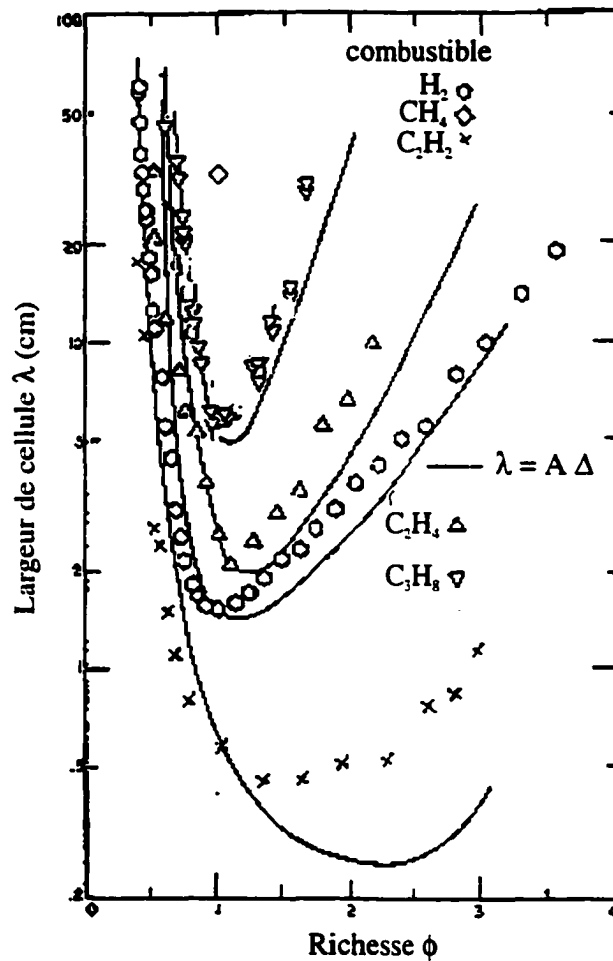


FIG. 1.5: Mesures de la largeur des cellules de détonation λ en fonction de la richesse ϕ du mélange pour différents mélanges combustible/air à pression initiale atmosphérique (Knystautas *et al.* 1984).

Les valeurs minimales de λ , traduisant une composition très sensible à la détonation, correspondent à un mélange riche mais proche de la stoechiométrie. Notons également que λ augmente plus rapidement lorsque $\phi < 1$ que lorsque $\phi > 1$, ceci pour tous les combustibles. Il est à remarquer enfin que les alcanes, dans la série des gaz considérés, sont les moins sensibles à la détonation et peuvent donc présenter plus aisément un comportement de détonation instable. Des résultats similaires ont été obtenus par Dupré *et al.* (1989) dans H_2 /air, Tieszen *et al.* (1991) dans n-octane/air à température initiale élevée, Vandermeiren et Van Tiggelen (1984) dans $C_2H_2/O_2/Ar$, Bauer *et al.* (1986) dans C_2H_4 /air et C_3H_8 /air, Westbrook et Urtiew (1982) et Westbrook *et al.* (1984) dans les mélanges hydrocarbures/ O_2 ou air, Moen *et al.* (1984) dans CH_4 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_2 /air et Bull *et al.* (1982) dans C_2H_6 .

1.3.2 La nature du mélange

Choix du combustible

Les limites de détonabilité ne sont pas identiques pour tous les combustibles. Les tableaux 1.2 et 1.3 présentent les limites supérieures et inférieures de détonabilité, respectivement en pourcentage molaire de combustible avec l'oxygène et en pourcentage volumique de combustible avec l'air dans deux tubes de diamètres différents. Nous remarquons que les limites supérieures avec l'air, pour un même combustible, sont plus basses que celles avec l'oxygène à cause de la dilution par l'azote.

Combustible	Limite inférieure	Limite supérieure
CH_4	8,25	55,8
C_3H_8	2,5	42,5
C_4H_{10}	2,05	37,95
C_5H_{12}	1,50	33,00
C_3H_6	2,50	50,00

TAB. 1.2: Domaines de détonabilité en pourcentage molaire de combustible dans les mélanges hydrocarbures/ O_2 dans un tube de 2,54 cm de diamètre à pression initiale atmosphérique (Michels *et al.* 1970).

Bull *et al.* (1982), Knystautas *et al.* (1984), Moen *et al.* (1984) et Tieszen *et al.* (1991) ont remarqué que les hydrocarbures insaturés à chaîne droite sont plus sensibles à la détonation que les alcanes saturés. Plus l'énergie d'activation E_a du mélange est élevée, moins le mélange

Combustible	Limite inférieure	Limite supérieure
C ₂ H ₆	2,87	12,2
C ₃ H ₈	2,57	7,37
C ₄ H ₁₀	1,98	6,18
C ₂ H ₄	3,32	14,7
C ₃ H ₆	3,55	10,4

TAB. 1.3: Domaines de détonabilité en pourcentage volumique de combustible dans les mélanges hydrocarbures/air dans un tube de 7 cm de diamètre à pression initiale atmosphérique (Borisov et Loban 1977).

détonera facilement. À ce propos, Shchelkin (1959) a établi un critère d'instabilité d'une détonation plane se propageant dans un explosif gazeux par :

$$\frac{E_a}{RT_2} \left(1 - \left(\frac{p_{CJ}}{p_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right) \geq 1$$

où p_2 et T_2 sont respectivement la pression et la température des gaz derrière le choc. En effet, il est parti du constat qu'une perturbation du front de flamme ferait accroître le temps d'induction pour le rendre plus grand que le temps d'induction correspondant à une détonation stable ($(d\tau/dT)_{T=T_2}(T-T_2) \geq \tau$). Ainsi, une détonation sera instable si le rapport E_a/RT_2 est suffisamment élevé. Manzhaley (1977) a quantifié d'une manière empirique $(E_a/RT_2)_{lim}$ par 6,5. Si $E_a/RT_2 > 6,5$, la structure de la détonation est irrégulière et si $E_a/RT_2 < 6,5$, elle est régulière. L'instabilité de la détonation s'accroît au fur et à mesure que le rapport E_a/RT_2 devient de plus en plus grand. Le tableau 1.4 présente un récapitulatif établi par Moen *et al.* (1985) des rapports E_a/RT_2 de différents mélanges. Ce tableau confirme que

Mélange	E_a (kJ.mol ⁻¹)	E_a/RT_2	Structure
2C ₂ H ₂ +5O ₂ +16,33Ar (100 Torr)	104,5	5,6	Bonne régularité
2H ₂ +O ₂ (100 Torr)	79,1	5,7	A peu près régulière
2C ₂ H ₆ +7O ₂ (100 Torr)	143,2	9,4	Pauvre
2C ₃ H ₈ +5O ₂ (100 Torr)	176,6	11,6	Pauvre
C ₂ H ₄ /air ($\phi = 1$)	115,1	8,7	Irrégulière

TAB. 1.4: Influence du mélange sur la structure de détonation (Moen *et al.* 1985).

les alcanes (ici C₂H₆ et C₃H₈), dont l'énergie d'activation du mélange alcane/comburant est élevée, présentent une structure irrégulière. Aussi, il a été démontré que le méthane (c.f. tableau 1.5) est l'alcane le moins sensible à la détonation (Bull *et al.* 1982, Knystautas *et al.* 1984 et Tieszen *et al.* 1991), avec un diamètre critique près de 7 fois plus grand que celui correspondant au propane.

	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
d_c (mm)	140	4030	119	340	960	600	690

TAB. 1.5: Diamètres critiques d_c pour différents mélanges stoechiométriques avec l'air à pression initiale atmosphérique (Bull *et al.* 1982).

Choix d'un diluant

Parallèlement au choix du mélange combustible/comburant, l'ajout d'un diluant, inerte ou non, va participer au mode de propagation de la détonation à travers la cinétique chimique. Les molécules de diluant vont soit accélérer, soit ralentir le processus d'oxydation en participant dans une réaction élémentaire en tant que troisième corps. Ils peuvent également modifier la structure hydrodynamique de l'onde de détonation en changeant le débit massique des gaz frais vers le front de la détonation ou, par exemple, en changeant le comportement des effets de traînée et de microturbulence (Ubbelohde et Munday 1969).

Des études comparatives ont été menées avec de l'azote introduit dans les mélanges hydrocarbures/O₂. De la variation de la distance d'induction Δ calculée avec le modèle ZND, en fonction du facteur β , dans les détonations des mélanges C₃H₈+5(O₂ + β N₂), C₂H₂+5/2(O₂ + β N₂) et CH₄+2(O₂ + β N₂) par Westbrook *et al.* (1984), il résulte que l'augmentation de β se traduit par l'augmentation de Δ et rend la détonation instable. Parallèlement, Knystautas *et al.* (1982) sont arrivés à la même observation en travaillant avec un autre paramètre dynamique qui est le diamètre critique d_c . Bull *et al.* (1982), Strehlow et Engel (1969) et Brochet et Manson (1961) ont étudié le comportement de l'azote dans les mélanges C₂H₆/O₂/ZN₂, H₂/O₂/ZN₂ et C₃H₈/O₂/ZN₂. À même pression initiale, la largeur de la cellule λ croît lorsque Z augmente, ce qui tend à amplifier l'instabilité de la détonation (Brochet *et al.* 1962).

À l'ajout d'un diluant inerte comme l'argon ou l'hélium, la taille des cellules augmente également, l'instabilité de la détonation s'installe et sa célérité est de moins en moins constante (Dormal *et al.* 1983, Edwards 1969). Par ailleurs, en introduisant un inhibiteur comme CF₃Br, Dormal *et al.* (1979) ont noté une augmentation de la taille de la cellule à même pression initiale, et cet effet est plus prononcé à basse température. Enfin, Manson *et al.* (1963), en définissant un paramètre de dispersion de célérité $\delta = (V_{max} - V_{min})/\bar{V}$, suggèrent un critère pour la stabilité d'une détonation dans un tube. Ils quantifient les limites des détonations stables dans les mélanges C₃H₈+5O₂+ZN₂. Ainsi, pour $\delta < 0,004$

dans des tubes de diamètre intérieur variant de 6 à 52 mm, les détonations sont stables (voir figure 1.6). En observant les clichés photographiques, les phénomènes vibratoires dans les

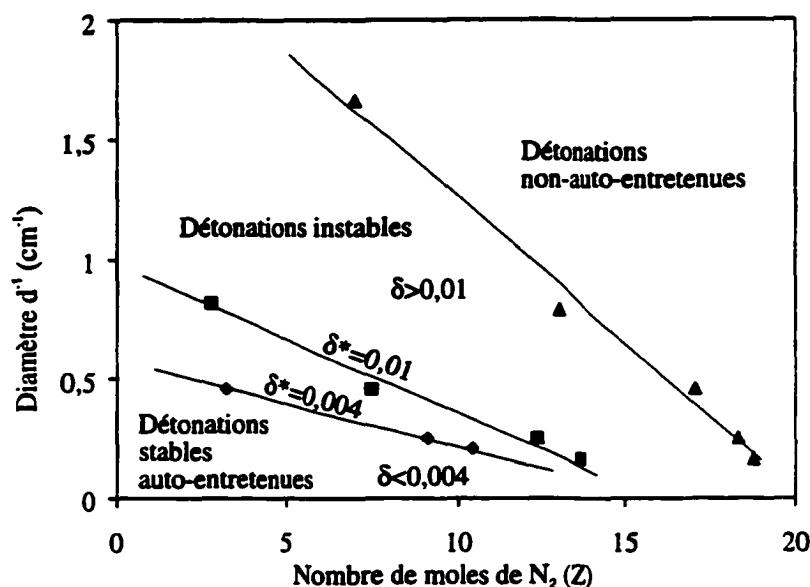


FIG. 1.6: Domaines d'existence des détonations stables et instables dans $C_3H_8 + 5O_2 + ZN_2$ à pression initiale atmosphérique en fonction de l'inverse du diamètre du tube d et du nombre de moles Z (d'après Manson *et al.* 1963).

gaz brûlés ont une fréquence de l'ordre de 1 à 1,5 MHz. Pour δ croissant et très supérieur à 0,01, les détonations fluctuent largement en célérité et, pour un même diamètre de tube, plus Z augmente plus δ augmente et plus la détonation présente un mode de propagation instable.

1.3.3 Le diamètre du tube

Les données de Wagner, Manson et Kogarko reprises par Libouton (1983) montrent l'influence du diamètre du tube sur les limites de détonabilité dans les mélanges CH_4/O_2 et CH_4/Air . Le tableau 1.6 résume leurs travaux. Ces résultats montrent que plus le diamètre du tube diminue, plus le domaine de détonabilité est étroit car les pertes d'énergie vers les parois deviennent déterminantes dans la propagation de la détonation. Hors de ces limites, les détonations apparaissent instables, voire marginales. En utilisant des tubes débouchant l'un dans l'autre et ayant un diamètre de plus en plus petit, Dupré *et al.* (1986), (1990) et (1991) ont mis en évidence l'instabilité de la détonation par la mesure de sa célérité de propagation de plus en plus faible et irrégulière. Kogarko et Zel'dovich (1948) puis Lee (1984) ont

Mélange	Diamètre (mm)	Limite inférieure	Limite supérieure
CH ₄ /O ₂	10	$\phi = 0,21$	1,96
	6,5	0,23	1,86
	4,5	0,29	1,71
	2	0,49	1,31
	1,5	0,83	0,86
CH ₄ /air	300	sup 6,33% CH ₄	inf 13,5% CH ₄
	22	Détonation impossible	

TAB. 1.6: Influence du diamètre d du tube sur les limites de détonabilité (données citées par Libouton 1983).

défini la condition limite de propagation d'une détonation stable dans un tube cylindrique : $\lambda = \pi d$. Cette limite de détonation avait été approchée par Duff *et al.* (1954) avec l'acétylène par $\lambda/d = 3,4$ dans un tube de 76 mm de diamètre. Lorsque $\lambda = \pi d$ (confirmée par Knys-tautas *et al.* 1984), nous sommes en présence d'une détonation à deux points triples dont la trajectoire forme une cellule entière qui est visible sur tout le périmètre du tube. L'influence du diamètre du tube a également été étudiée par Brochet *et al.* (1969) dans C₃H₈/5O₂.

1.3.4 L'état de surface intérieure du tube

En ce qui concerne les parois du tube, plusieurs études ont montré l'importance de son état physique intérieur, autrement dit son état de surface ou rugosité, sur la célérité de la détonation. La nature chimique de la paroi n'a, semblerait-il, que peu d'influence sur celle-ci. En introduisant dans le tube une spirale dont la présence augmente la turbulence des gaz, Donato (1982) a mis en évidence la transition soudaine d'une détonation à tête double en une détonation à une seule tête. D'autre part, en plaçant de courtes spirales métalliques, Brochet *et al.* (1961) ont étudié les fréquences des vibrations dans ces détonations. Ces spirales rendaient l'observation de l'étape de dissociation et de reformation entre l'onde de choc et l'onde de combustion plus aisée (artifice employé également par Saint-Cloud 1971). L'installation d'un matériau absorbant les ondes transverses, le long des parois du tube, par Dupré *et al.* (1988), a permis de mettre en évidence l'importance de ces ondes dans la propagation d'une détonation. Ainsi, après le passage de l'onde de détonation sur le matériau, celle-ci devient une déflagration provenant de l'atténuation, voire de l'extinction des ondes transverses. Cela est d'autant plus vrai que les détonations sont proches des limites. De même, Vasiliev (1994) préconise l'utilisation de matériaux poreux ayant une basse impédance

acoustique définie par $Z = \rho c$ où ρ est la densité du matériau et c , la célérité du son, ceci pour diminuer le risque d'accidents de détonations involontaires en milieu industriel.

1.3.5 La pression p_1 initiale et la température T_1 initiale

La pression p_1 initiale

La dépendance de la pression initiale sur le mode de propagation des détonations est primordiale. La largeur des cellules λ diminue lorsque la pression initiale augmente (Bull *et al.* 1982, Dupré *et al.* 1990, Knystautas *et al.* 1984) et la détonation devient de plus en plus stable. La figure 1.7 montre différentes longueurs de cellules appelées Δx sur la figure pour différentes pressions initiales p_1 dans le cas de propagation d'une détonation dans le mélange $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ avec un tube de 16 mm de diamètre. Westbrook et Urtiew (1982) ont

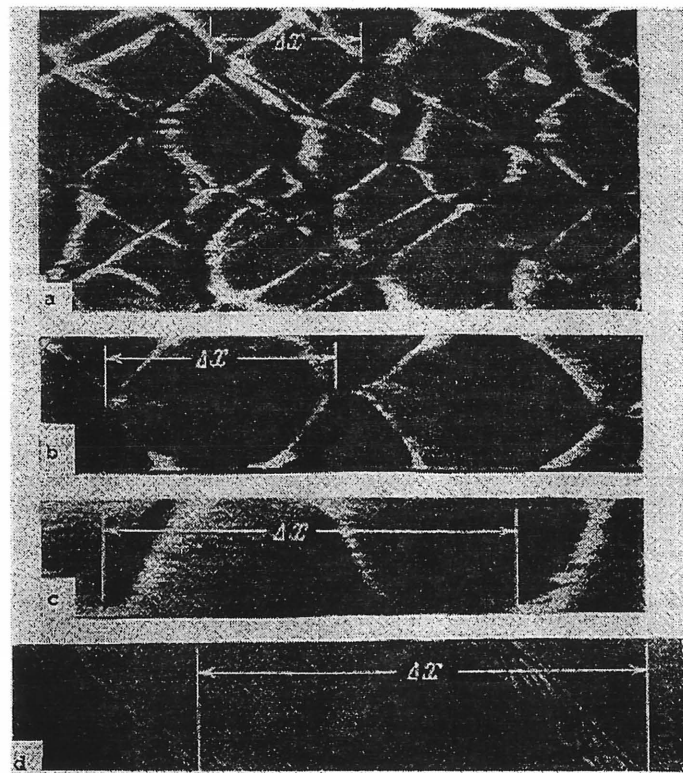


FIG. 1.7: Traces des cellules de détonation dans un tube de 16 mm de diamètre pour le mélange $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ à différentes pressions initiales : (a) $p_1 = 40$ kPa, (b) $p_1 = 53,3$ kPa (gros), (c) $p_1 = 17,32$ kPa, (d) $p_1 = 6$ kPa (Shchelkin et Troshin 1965).

fait varier la pression initiale p_1 de mélanges hydrocarbures/ O_2 . En concordance avec Lee

et Matsui (1977), ils ont établi que $p_1 = K_1 \Delta^{-\alpha} = K_2 d_c^{-\alpha}$ où K_1 , K_2 et α dépendent du combustible étudié et en ont déduit une pression limite de détonation (Knystautas *et al.* 1982). La figure 1.8 montre la dépendance de la pression initiale p_1 sur la largeur de la cellule de détonation λ pour différents mélanges (Knystautas *et al.* 1982, Dupré *et al.* 1989). Nous pouvons voir ainsi que, à une pression initiale p_1 donnée, la largeur λ de la cellule dans le mélange $C_2H_2+O_2$ est la plus petite; ce mélange est le plus détonant. Bauer *et al.* (1986) ont de plus étudié l'effet d'une pression initiale élevée (p_1 allant de 1 à 50 bars) sur les détonations impliquant les mélanges C_2H_4 , C_3H_8 et CH_4 dans l'air. Une haute pression initiale entraîne une diminution de la taille de la cellule de détonation.

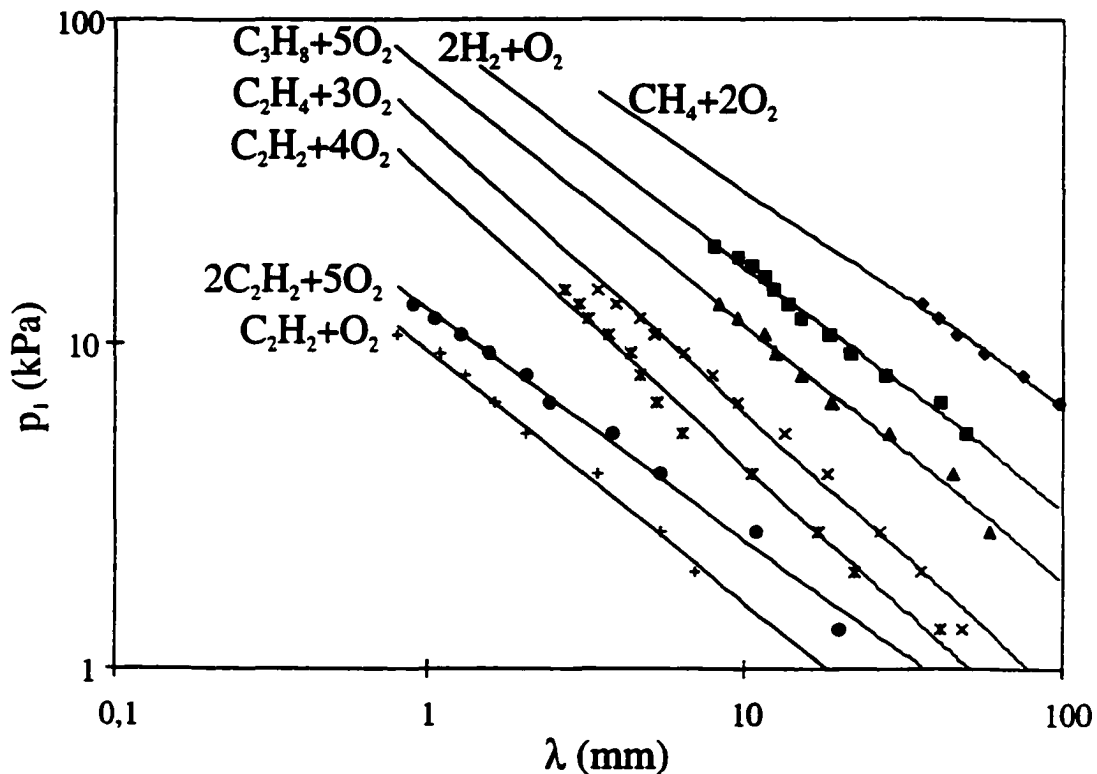


FIG. 1.8: Détermination de la largeur des cellules de détonation λ en fonction de la pression initiale p_1 et du mélange considéré (Knystautas *et al.* 1982, Dupré *et al.* 1989).

La température T_1 initiale

Quant à l'influence de la température initiale, elle a été peu étudiée expérimentalement dans la mesure où il est difficile de chauffer de longs tubes sans amorcer une réaction chimique. Néanmoins, Tieszen *et al.* (1991) ont recherché l'effet de la température initiale sur les

cellules observées dans les mélanges stoechiométriques CH_4 , C_3H_8 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 /air à $p_1 = 101,3 \text{ kPa}$. Le tableau 1.7 rend compte de deux séries d'expériences pour $T_1 = 25^\circ\text{C}$ et $T_1 = 100^\circ\text{C}$. On remarque une légère décroissance de λ lorsque T_1 augmente.

Hydrocarbure	$\lambda (25^\circ\text{C}) (\text{mm})$	$\lambda (100^\circ\text{C}) (\text{mm})$
CH_4	305	260
C_3H_8	50	52
C_2H_6	50	48
C_2H_4	19,5	16
C_2H_2	5,3	4

TAB. 1.7: Largeur de cellule de détonation λ pour deux températures initiales différentes à pression initiale $p_1 = 101,3 \text{ kPa}$ (Tieszen *et al.* 1991).

1.4 Les détonations galopantes

Les mesures faites par Edwards et Morgan (1977) de la distance d'induction Δ dans des détonations très instables montrent l'existence d'une phase dissociée où le choc est relativement loin devant la flamme (Δ très grand). En réalité, ces détonations marginales, observées dans un mélange $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 + 10\text{N}_2$, ont un comportement cyclique en célérité le long du tube. Ainsi, ces auteurs ont mesuré un domaine de valeurs pour Δ allant de 25 mm à 100 mm. De même, Saint-Cloud *et al.* (1972), reprenant les mélanges de Ubbelohde et Munday (1969), c'est-à-dire $\text{C}_3\text{H}_8 + 1,34\text{O}_2$ et $\text{C}_3\text{H}_8 + 1,44\text{O}_2$, ont noté les valeurs du temps d'induction τ (cf tableau 1.8) dans un tube de 28 mm de diamètre, à pression initiale $p_1 = 101,3 \text{ kPa}$ et température initiale $T_1 = 292 \text{ K}$. Le large domaine de valeurs du temps d'induction τ laisse

Mélange	$\tau_{obs}(\mu\text{s})$	$V_{choc}(\text{m.s}^{-1})$
$\text{C}_3\text{H}_8 + 1,34\text{O}_2$	200 à 500	1200 à 850
$\text{C}_3\text{H}_8 + 1,44\text{O}_2$	0 à 300	1235 à 1035

TAB. 1.8: Variation du temps d'inflammation τ pour deux mélanges $\text{C}_3\text{H}_8 + x\text{O}_2$ (Saint-Cloud *et al.* 1972).

apparaître une instabilité non seulement au niveau du couplage choc-réaction, mais aussi sur le plan de la célérité de la détonation de ces mélanges.

En dessous des limites de détonation définies précédemment, on peut assister à la propaga-

tion d'une détonation très instable. Manson *et al.* (1963) l'ont observée pour $C_3H_8 + 5O_2 + 11,7 N_2$ à pression initiale atmosphérique, à l'endroit où l'onde de choc et la flamme se séparent graduellement (Figure 1.9) pour s'associer à nouveau quelque 5 ou 6 mètres plus tard. Duff, à la suite de discussions avec Manson *et al.* (1963), a donné à cette onde le nom d'onde de détonation "galopante".

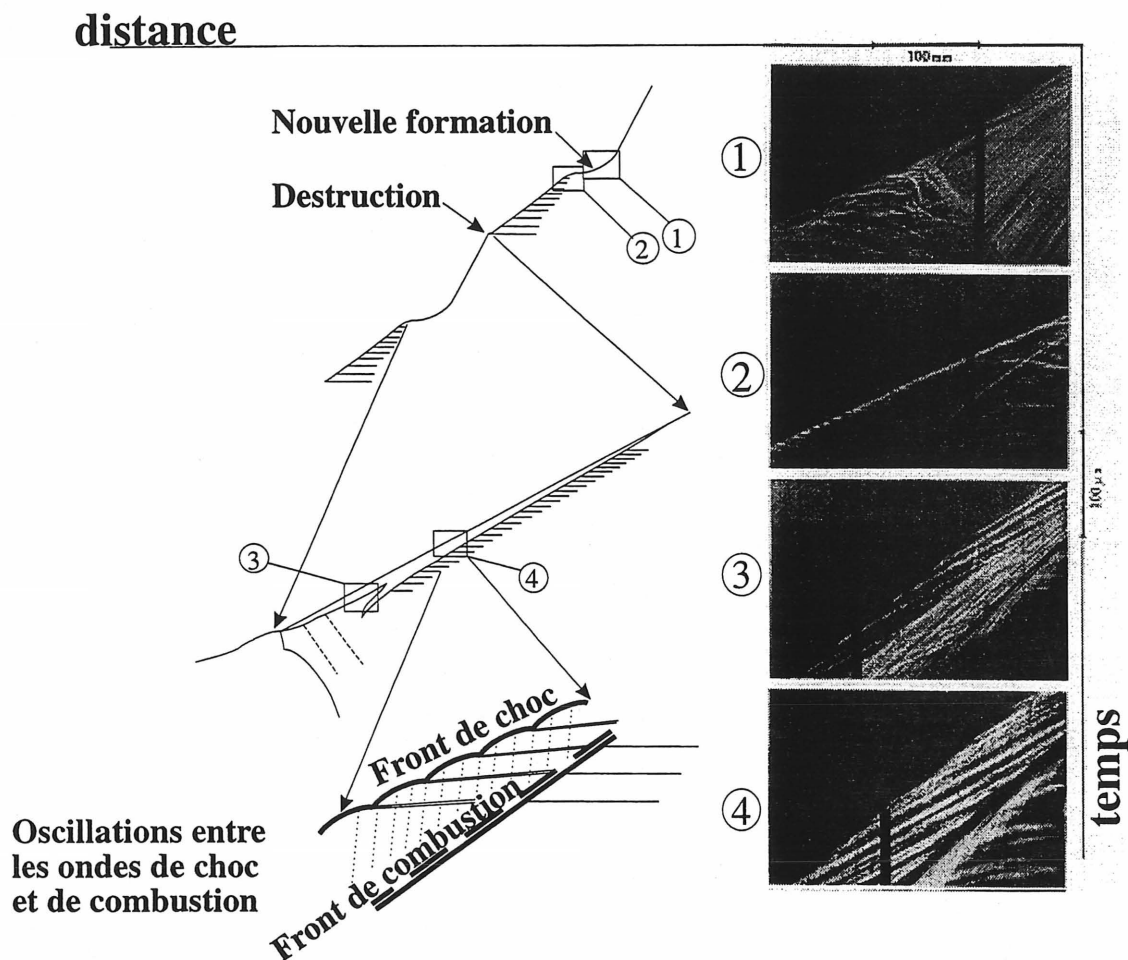


FIG. 1.9: Différentes phases de dissociation dans $C_3H_8 + 5O_2 + ZN_2$ (photos (2) et (4)) et $C_2H_4 + 3,78 O_2 + 14,2 N_2$ (photos (1) et (3)) à pression atmosphérique (Manson *et al.* 1963).

Une onde de détonation galopante est caractérisée par des pulsations longitudinales considérables en célérité et la longueur de ces pulsations est supérieure à 100 fois le diamètre du tube. Les différentes étapes d'une onde galopante sont :

1. transformation d'une onde affaiblie (à basse célérité) en une détonation "surpressée" accompagnée d'une structure cellulaire fine,
2. décélération progressive de l'onde pour atteindre V_{CJ} puis passage à une détonation à

spin maintenue pendant 2 à 3 rotations de l'onde transverse,

3. diminution continue de la célérité de l'onde et découplage (séparation) entre l'onde de choc et la zone réactionnelle,
4. transition à une accélération lente de l'onde puis recouplage brusque, puis la phase 1 est répétée (Aksamentov *et al.* 1993).

L'affaiblissement de la détonation entraîne une diminution importante de la célérité. Afin d'avoir un état des connaissances du phénomène, faisons un récapitulatif des études menées sur ce sujet.

1.4.1 Historique

Mooradian et Gordon (1951) ont observé les ondes galopantes dans des mélanges H_2 /air dans des conditions initiales proches des limites de détonabilité (14% H_2 dans l'air) à l'aide de capteurs de pression (visualisation d'une augmentation de pression derrière le front de choc). Les enregistrements de pression présentaient, selon eux, des similarités avec ceux d'une zone de combustion. Par différentes méthodes de détection, les travaux de Duff *et al.* (1954) sur l'acétylène et Brossard (1958) dans les mélanges C_3H_8 /air ont mis en évidence ces ondes de détonation particulières.

Plus précisément, l'équipe de détonique de Poitiers a axé ses recherches vers ces détonations dans les années 1960. Ainsi, Brochet *et al.* (1960), Brochet et Manson (1961) et Manson *et al.* (1963) ont noté que dans un tube de 20 mm de diamètre à pression initiale atmosphérique, le mélange $C_3H_8 + 5O_2 + 11,7N_2$ détonait avec une diminution de célérité allant jusqu'à $980 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur 4 m puis avec une augmentation à $1860 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ sur 1,5 m et ainsi de suite. Les mesures étaient faites grâce à des sondes d'ionisation et confirmées par des enregistrements strioscopiques mettant à jour l'existence de stries parallèles dans la zone d'induction et dans les gaz brûlés lors de la destruction de la détonation (diminution brutale de la célérité de la détonation). Ces stries ont été étudiées sur des chronophotographies par Brochet (1962) et Manson *et al.* (1963) qui notent leur absence dans les gaz brûlés immédiatement après la destruction, puis leur réapparition accompagnée de nouveaux fronts de flamme secondaires en avant du front de flamme principal peu avant la reformation de la détonation (Brochet 1966). Brochet présente une étude des phénomènes vibratoires existant entre l'onde de choc et le front de combustion et derrière celui-ci. Il montre ainsi que la reformation de la détonation dans les mélanges propane-oxygène-azote nécessite la présence de stries obliques

dont la fréquence est déterminée par la théorie acoustique de Manson (1946). Brossard (1958) a montré que ces stries pouvaient être engendrées par l'accélération d'une flamme, ce qui confirmerait l'idée que la reformation de la détonation lors d'un cycle se déroule de la même manière.

Plus tard, les travaux de Saint-Cloud (1971) et Saint-Cloud *et al.* (1972) portant sur les détonations galopantes dans $C_3H_8+5O_2+10N_2$ dans des tubes à section rectangulaire ont permis d'examiner le phénomène depuis l'instant du découplage jusqu'à celui du recouplage des deux ondes (choc et combustion). Pour cela, ils ont placé des spires dans le tube afin de provoquer le découplage à l'endroit où se trouvait son installation photographique.

Par la suite, les détonations galopantes ont été rapportées par Ul'yanitskii (1981) dans $2H_2+O_2$, CH_4+O_2 et $C_2H_2+2,5O_2$ dilués à l'azote et par Moen *et al.* (1981) dans C_2H_4 /air. Puis, Dupré *et al.* (1986, 1990, 1991) et Vasiliev (1987) ont également mentionné l'existence des ondes de détonation galopantes dans divers mélanges. Vasiliev (1991) donne une condition d'existence des différents modes de propagation par la valeur de sa célérité. En effet, la détonation multifrontale admet $\bar{V} \simeq V_{CJ}$, la détonation à spin, $\bar{V} \simeq (0,8 - 1,0)V_{CJ}$ et la détonation galopante, $\bar{V} \simeq (0,7 - 0,85)V_{CJ}$.

Plusieurs théories ont été avancées pour expliquer le phénomène des ondes de détonation galopantes. La plupart d'entre elles admettent le découplage entre les ondes de réaction et de choc lorsque $V \simeq V_{min}$ et qui résulte de la dégradation de la structure cellulaire de détonation (Elsworth *et al.* 1984). L'idée et la confirmation de l'apparition d'une flamme dans la zone d'induction à l'instant où $V \simeq V_{min}$ (nommée "flash" par Ul'yanitskii 1981) avaient également été suggérées par Brossard (1958), Manson *et al.* (1963), Brochet (1966) et Elsworth *et al.* (1984). Le résumé des théories publiées à ce jour est le sujet du chapitre suivant. Aksamentov *et al.* (1993) établirent un modèle numérique 1D (voir chapitre 2) en tenant compte du rôle de la couche limite à la paroi. Expérimentalement, ils ont observé que l'onde se propageant dans le mélange $C_2H_2+2,5O_2$ galopait dans un tube de 1 mm de diamètre pour une pression initiale variant de 7,2 kPa à 9,2 kPa. La longueur de la pulsation variait de 0,32 à 0,36 m. Les mélanges dilués à l'argon ne présentaient pas de régime galopant. Le mélange CH_4+2O_2 montrait également des pulsations de célérité galopante à $p_1 = 7$ kPa dans un tube de 12,7 mm de diamètre. Au minimum de célérité, ils ont observé que la distance d'induction Δ avait une valeur de plusieurs diamètres d .

D'autre part, l'utilisation d'une technique Doppler (voir chapitre 3) afin de visualiser

continûment l'allure de la célérité de la détonation galopante a permis à Edwards *et al.* (1974) et Edwards et Morgan (1977) de situer avec une précision de l'ordre du centimètre l'endroit du recouplage. Ils ont utilisé un tube à section rectangulaire $23 \times 10 \text{ mm}^2$ et de longueur 30 m. La figure 1.10 présente l'allure de détonation galopante dans les mélanges $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 + 76,5\% \text{N}_2$ à $p_1 = 46,65 \text{ kPa}$ et dans $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 + 57\% \text{Ar}$ à $p_1 = 6,66 \text{ kPa}$. Edwards et Morgan (1977) ont décrit le mode galopant comme un comportement cyclique de la célérité de l'onde comprenant trois phases : surpressée ($V > V_{CJ}$), normale ($V = V_{CJ}$) et lente ($V < V_{CJ}$). Cette caractéristique, particulière aux détonations galopantes, laisse entrevoir le danger potentiel d'une telle détonation. Lee *et al.* (1995) ont utilisé l'interférométrie Doppler pour observer le régime galopant dans un tube de 10 m de long, 38 mm de diamètre avec les mélanges $\text{C}_2\text{H}_4 + 3\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6 + 3,5\text{O}_2$, $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2$ et $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 + 6\text{N}_2$.

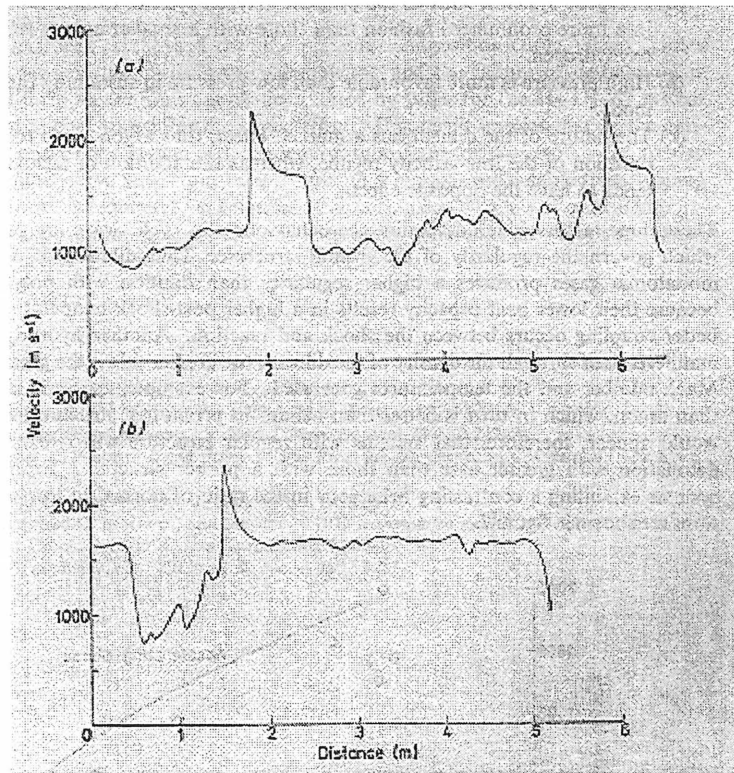


FIG. 1.10: Profils de célérité de propagation de flamme dans $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2$ dilué par l'azote ou l'argon à différentes pressions initiales p_1 : (a) ; 76,5% N_2 , $p_1 = 46,65 \text{ kPa}$ et (b) ; 57% Ar , $p_1 = 6,66 \text{ kPa}$ (Edwards et Morgan 1977).

Par contre, pour aller dans le sens des conclusions de Urtiew et Oppenheim (1968), Donato (1982) considère qu'un tel phénomène cyclique ne peut être appelé "détonation" du fait de la non-stationnarité de la propagation. Il propose de le définir comme l'extinction d'une onde de

détonation suivie par une transition d'une déflagration à une onde de combustion surpressée ("overdriven") qui ne peut pas se maintenir et, par conséquent, s'éteint à nouveau.

1.4.2 Technique d'interférométrie Doppler micro-ondes appliquée à l'étude de la célérité des ondes de détonation

Afin de mesurer précisément les célérités locales des détonations présentant de larges fluctuations telles que dans les détonations galopantes, l'appareillage consistant en une série de capteurs de pression ou sondes d'ionisation ne convient pas. L'un des premiers chercheurs à étudier la réflexion des ondes électromagnétiques sur le front de détonation fut Koch (1953). Il s'aperçut qu'un fort gradient de densité électronique du milieu explosif existait dans le front de détonation. Ce front, assimilé à un écran, diffractait l'onde incidente en une onde réfléchie avec une fréquence différente. La fréquence de l'onde réfléchie est proportionnelle à la célérité de la détonation. Un peu plus tard, Boyd et Fagan (1955), Cook *et al.* (1955) et Hey *et al.* (1957) eurent l'idée d'utiliser la **technique d'interférométrie Doppler micro-ondes** pour obtenir continûment la célérité de la détonation le long du tube. Edwards *et al.* (1962) commencèrent à s'intéresser à cette méthode non intrusive pour déterminer la célérité de détonation dans le mélange $2\text{H}_2 + \text{O}_2$. Garcin (1964) a fait une description détaillée de la technique. Cette technique nécessite la présence d'une couche à forte densité électronique pour permettre la réflexion des ondes incidentes. Basu et Fay (1959), Basu (1960), Toong (1963) et Edwards et Lawrence (1965) ont mesuré les conductivités des gaz de ces couches pour différents mélanges. Les résultats obtenus justifiaient l'utilisation de la technique Doppler pour le calcul de la célérité. A la fin des années 60, Brossard *et al.* (1966 et 1967) expérimentèrent l'effet Doppler sur les ondes de détonation instables dans les mélanges $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{XO}_2 + \text{ZN}_2$ ($5 \leq X \leq 7$ et $0 \leq Z \leq 12$) à pression initiale atmosphérique. Un peu plus tard, Edwards *et al.* (1970, 1971, 1974), Hooper (1972 et 1973) et Edwards et Morgan (1977) appliquèrent la technique Doppler à l'étude des détonations galopantes dans des tubes à section rectangulaire, les micro-ondes se réfléchissant sur le front de combustion. L'effet de la structure tri-dimensionnelle du front sur la réflexion micro-ondes a été étudié par Yamamura et Saito (1973). Ils ont comparé la densité électronique et le nombre de points triples (sur feuilles de suie) en fonction de la pression initiale. Lorsque les cellules deviennent irrégulières, la distribution électronique change, ce qui affecte la réflexion micro-ondes.

Edwards et Morgan (1977) mesurèrent les durées des phases dissociées lors de la reforma-

tion de la détonation ainsi que des phases normales et en conclurent que la dilution avec un gaz monoatomique engendrait une régularité de la structure plus importante qu'une dilution avec un gaz polyatomique. En effet, la capacité calorifique d'un gaz monoatomique à pression constante C_p étant plus basse, la température T_{VN} est plus grande et il s'en suit un meilleur couplage entre le front de choc et la zone de réaction. Il existe également un effet important sur la célérité de détonation pour des différents diluants monoatomiques inertes. Ainsi, le xénon est plus efficace que l'argon du fait de sa plus grande densité, ce qui aide à établir plus facilement une détonation stable.

A l'aide de la technique Doppler micro-ondes, Morgan (1976) étudia également les détonations galopantes dans une tube de 30 m de long. Il coupla la technique Doppler avec des enregistrements sur feuille de suie ainsi qu'avec la technique Schlieren dans différents mélanges. Avec H_2 /air ($\phi = 1$), à $p_1 = 11,46$ kPa, il observa une détonation cyclique jusqu'à 8,66 kPa ainsi que pour H_2/O_2 à $p_1 = 8$ kPa. Pour $C_3H_8+5O_2+10N_2$, la pression s'élevait à 22,66 kPa avec une période d'environ 5 m alors qu'avec 8 moles d'azote le domaine de pression allait de 6,66 à 13,33 kPa. Par la méthode du dépôt de suie sur des feuilles, Morgan (1976) confirma le découplage entre le front de choc (plan) et le front de combustion.

Citons l'utilisation d'un appareillage basé sur la technique Doppler développé par Lee (1992) où le phénomène d'ondes galopantes a pu être observé pour des mélanges stoechiométriques C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_6 avec O_2 en faisant varier la pression initiale (Lee *et al.* 1995). La technique d'observation utilisée pour nos expériences est celle mise au point et améliorée par Lee (1992) et Lee *et al.* (1995). Elle sera détaillée dans le chapitre 3.

Sur la base des connaissances développées précédemment et des théories avancées dans le chapitre suivant concernant les ondes de détonation galopantes, nous tenterons d'élucider certains points concernant l'existence et l'analyse d'un tel phénomène.

Chapitre 2

Modèles théoriques des ondes de détonation instables et galopantes

Dans ce chapitre, nous exposerons un certain nombre de modèles numériques établis concernant les détonations instables et en particulier concernant le mode de propagation galopante. Ce résumé n'est pas exhaustif mais il trace chronologiquement les grandes étapes de compréhension et de développement de théories sur les ondes instables.

2.1 Premières théories sur l'instabilité des détonations

La question de l'instabilité d'une détonation ou de son instationnarité a fait l'objet de nombreuses études. Fay (1952) considéra un écoulement unidimensionnel derrière une onde de choc. La solution numérique qu'il détermina renseigne sur les régions stables et instables de la détonation. Il en déduit une relation entre le pas de l'hélice d'une détonation à spin et le diamètre du tube (voir la section 1.2.3.). Un peu plus tard, Erpenbeck (1964 et 1970) partit du cas d'un écoulement stationnaire d'une détonation surpressée, en supposant que l'évolution des espèces suivait la loi d'Arrhénius. Erpenbeck expose la théorie sur la stabilité des détonations. Sans établir complètement un mécanisme théorique relatif aux détonations instables à partir d'une perturbation quelconque d'une détonation stable, il a ouvert la voie d'investigation vers ces détonations. A la même époque, Barthel et Strehlow (1966) présentèrent une théorie acoustique qui identifiait un mécanisme de production d'ondes transverses régulières, responsables de l'instabilité. Mais ils n'ont pas tenu compte de l'effet des

perturbations acoustiques dans la zone de réaction qui résulte de la variation du taux de dégagement d'énergie. Or, d'après Abouseif et Toong (1982), pour un écoulement unidimensionnel, cet effet est prédominant.

Korobeinikov (1969 et 1973) a formulé l'évolution d'une onde de détonation initiée par une explosion en un point, ceci quelle que soit la géométrie rencontrée. Après un laps de temps où la détonation est surpressée, celle-ci atteint les conditions CJ. Korobeinikov a établi une relation donnant la distance de transition r_j nécessaire à la détonation pour atteindre le régime Chapman-Jouguet à partir du point source :

$$r_j \simeq \left(\frac{\gamma E_0}{Q \rho_1} \right)^{1/\nu} \quad (2.1)$$

où Q est la chaleur de réaction en J.kg^{-1} , ρ_1 est la masse volumique des gaz frais en kg.m^{-3} , ν est la géométrie de la détonation, E_0 est l'énergie initiale de l'explosion (E_0 est en J.m^{-2} pour $\nu = 1$, en J.m^{-1} pour $\nu = 2$ et en J pour $\nu = 3$) et γ est le rapport des capacités calorifiques.

Dans le sens où cette distance r_j traduit celle nécessaire après l'initiation pour atteindre la stabilité, elle pourrait correspondre, dans le cas d'une détonation galopante, à la distance séparant l'endroit où la célérité admet un maximum et celui où $V = V_{CJ}$.

Ainsi, l'initiation de la détonation et l'énergie mise en jeu semblent jouer un rôle important dans l'établissement d'un régime stationnaire de propagation des détonations. Lee et Ramamurthi (1976), Lee (1977) et Ul'yanitskii (1980a, 1981) ont cerné une relation entre l'énergie critique E_c nécessaire à une initiation directe d'une détonation sphérique et les conditions initiales du mélange considéré.

En partant de l'équation de conservation de l'énergie dans une détonation produite par une source d'énergie $E_s(t)$, Lee et Ramamurthi (1976) ont déterminé la distance r_s^* séparant le point source ($r_s = 0$) de la position du front de choc r_s^* ainsi que le nombre de Mach M_s^* en-dessous duquel le temps d'inflammation est trop long pour permettre un couplage entre la réaction chimique et le choc. Deux quantités caractéristiques ont été déterminées, à savoir l'énergie critique E_c pour une initiation directe et la distance S correspondante séparant deux ondes transverses. Pour une détonation plane, ces deux paramètres sont :

$$E_c = \frac{\rho_1 M_s^* c_1 \tau^* Q}{2 \frac{M_s^{*2}}{M_s^{*2}} - 1} \quad (2.2)$$

et

$$S = \frac{1,24 M_{CJ}^2 c_1 \tau^*}{M_s^* (2 \frac{M_{CJ}^2}{M_s^{*2}} - 1)} \quad (2.3)$$

où c_1 est la célérité du son dans les gaz frais, τ^* est le temps d'induction critique correspondant à un choc allant à M_s^* critique et M_{CJ} est le nombre de Mach d'une détonation Chapman-Jouguet. Lorsque la détonation est issue d'une initiation directe, une forte onde de souffle est générée à partir de ce point initiateur. La transition à une détonation auto-entretenu a lieu quand l'énergie de l'explosion initiale est supérieure ou égale à E_c . Le premier critère de E_c apparu pour une géométrie sphérique a été celui de Zel'dovich *et al.* (1956) par :

$$E_c \approx \rho_1 Q (\Delta_{CJ})^3 \quad (2.4)$$

où Δ_{CJ} est la distance d'induction d'une détonation CJ. Or il apparaît qu'en début de cellule de détonation, en utilisant la valeur de E_c issue de l'équation de Lee et Ramamurthi (1976) (2.2), l'onde de détonation est surpressée ($M_s \approx 1,2$ à $1,6 M_{CJ}$) puis sa célérité décroît jusqu'à $0,8$ à $0,6 M_{CJ}$ en fin de cellule. Lee (1977), après Zel'dovich *et al.* (1956), trouva une autre relation entre E_c et le temps d'induction. Ainsi, pour une détonation sphérique :

$$E_c = 125 \pi \rho_1 I c_1^5 M_{CJ}^5 \tau^3 / 2 \quad (2.5)$$

et en généralisant à toute géométrie :

$$E_c = k_j \rho_1 I (M_{CJ} c_1)^{j+2} \left(\frac{j+2}{2} \right) \tau^j \quad (2.6)$$

I est défini par :

$$I = \frac{Q}{c_1^2 j M_{CJ}^2}$$

et $k_j = 1, 2\pi, 4\pi$ pour $j = 1, 2, 3$ correspondant respectivement aux géométries plane, cylindrique et sphérique. $I = 1,212$; $0,626$ et $0,423$ pour $j=1$; 2 et 3 respectivement, ceci avec un rapport des capacités calorifiques γ de $1,4$ (gaz parfait).

Par conséquent, la propagation d'une onde de détonation stable semble être due à une série d'initiations de détonations locales, produite en fin de cellule dont l'énergie $E_s(t)$, issue de la collision d'ondes transverses, est équivalente ou supérieure à E_c . Cette collision est due en partie à la présence d'un gradient de température dans la zone d'induction. Les gaz dans la zone d'induction sont chauffés graduellement par les produits de combustion et créent une amplification d'ondes de choc locales dans cette zone. Cette amplification finalement aboutit à une nouvelle détonation. Ce phénomène est appelé par Lee *et al.* (1978), SWACER, acronyme de Shock Wave Amplification by Coherent Energy Release. Il serait le

phénomène déterminant dans la transition d'une déflagration à une détonation (Knystautas *et al.* 1978). Par association avec les ondes de détonation galopantes, E_i^* serait l'énergie d'initiation en-dessous de laquelle il serait impossible de stabiliser la détonation et il apparaîtrait des fluctuations de célérité plus ou moins grandes.

Bull *et al.* (1978) ont établi d'une manière empirique l'évaluation de la distance d'induction maximale critique lors d'une détonation présentant les mêmes caractéristiques de célérité d'une détonation galopante. Ils ont utilisé la technique Doppler micro-ondes afin de suivre l'évolution de la célérité de l'onde de combustion d'une détonation sphérique. Ils ont mesuré les distances d'induction critiques de différents hydrocarbures à des conditions initiales de pression et de température identiques afin de comparer les taux d'oxydation de ces hydrocarbures et d'identifier les paramètres importants responsables d'une prédominance de la cinétique lors d'une détonation marginale. Après comparaison avec la théorie de Korobeinikov (1969 et 1973), les résultats montrent une compatibilité certaine mais sa théorie n'est valide que pour une initiation "overdriven" d'une détonation. Par contre, la comparaison avec la théorie de Lee et Ramamurthi (1976) est apparue conforme malgré la différence entre les résultats. Le constat de Bull *et al.* (1978) est de mettre l'accent sur l'importance de la cinétique de réaction sur la dynamique des gaz dans les ondes de détonation, marginales ou non.

En plus des observations nombreuses d'Edwards *et al.* (1974), Edwards et Morgan (1977) et de Saint-Cloud (1971) dans des tubes à section rectangulaire ou Manson *et al.* (1963) ou Lee *et al.* (1995) dans les tubes circulaires, Ul'yanitskii (1980a, 1980b et 1981a) est un des premiers à observer et proposer une théorie des détonations galopantes. Il s'intéresse plus particulièrement à la micro-explosion détectée dans les gaz choqués, à l'instant où le découplage choc-réaction est fort et qui produit une onde de compression. Cette onde de compression se développe et rattrape le front de choc principal. Le tout forme une "nouvelle" détonation. Le découplage (ou séparation) a lieu en un temps t^* ou à une distance r^* de la réinitiation précédente. Ul'yanitskii (1980a, 1980b et 1981a) délimite un cycle entier de célérité de l'onde entre deux réinitiations.

Etant donné que la théorie d'Ul'yanitskii (1980a, 1980b et 1981a) est l'une des premières (voire la première) concernant les détonations galopantes, nous allons la développer dans ce qui suit et confronter plus loin cette théorie à nos résultats expérimentaux.

2.2 Modèle théorique de Ul'yanitskii des détonations galopantes

2.2.1 Objectif

L'existence de cycles d'accélération et de décélération de l'onde dans le cas de détonations galopantes s'explique par un mécanisme de réinitiation spontanée dans le gaz choqué à l'intérieur de la zone d'induction, lors de la phase lente du processus. Cette inflammation spontanée est assimilable à l'initiation d'une détonation (Urtiew et Oppenheim 1966). Afin de déterminer les conditions d'une telle initiation dont l'énergie est juste suffisante pour provoquer la reformation de la détonation, un modèle théorique a été élaboré par Ul'yanitskii (1980a et 1980b). L'objectif du modèle est de connaître précisément la valeur de l'énergie critique d'initiation E_c fournie en un point. La connaissance de E_c permet de déterminer toutes les autres conditions critiques, à savoir la célérité V^* de la détonation, sa température T^* et essentiellement la distance r^* qui sépare le point d'initiation et le front de détonation se propageant à la célérité V^* .

2.2.2 Hypothèses nécessaires à l'application du modèle

Certaines hypothèses sont émises pour la validation du modèle :

1. Le modèle concerne les détonations en phase gazeuse.
2. Le modèle tient compte de l'instabilité dans la zone d'induction, derrière un front de choc faible. Cette instabilité est responsable du mode galopant, et entraîne la formation d'une structure multifrontale.
3. Du point d'initiation jusqu'au point de séparation des deux fronts choc-réaction, la zone de combustion suit l'onde de choc d'une distance quasi-nulle, ce qui entraîne que la réaction chimique est instantanée jusqu'au commencement du découplage.
4. Après le point de séparation des deux fronts, le temps d'induction τ prend une valeur finie pour une particule qui, à $t = t^*$, se situe au niveau du front de choc.
5. Le modèle est valable quelle que soit la géométrie, uni-, bi- ou tri-dimensionnelle.
6. Les conditions de découplage sont dépendantes de la réaction chimique, donc du temps d'induction τ d'une détonation CJ. L'équation de τ est fonction des concentrations des

composés du mélange, donc de leurs masses volumiques, et de l'énergie d'activation. Pour tenir compte de l'influence de la réaction chimique sur la célérité de l'onde de détonation, on fait intervenir un paramètre l fonction de l'énergie dégagée derrière le front de choc telle que la relation entre la célérité et la distance r depuis la réinitiation ($V = f(r)$) passe par une valeur minimale. Cette fonction dépend de la distance d'induction Δ .

7. L'énergie totale est conservée dans la zone d'induction.
8. Le recouplage du front de choc et de la zone de réaction après leur dissociation se fait avec une certaine énergie. On suppose que cette énergie est équivalente à celle d'une explosion forte en un point. À cause de la symétrie, le centre de l'explosion produite en ce point coïncide avec le centre de la zone d'induction ($\Delta/2$) (Vasiliev et Nikolaev 1976).

2.2.3 Etablissement des paramètres critiques

Le diagramme distance-temps de la figure 2.1 montre l'allure des célérités des fronts de choc et de combustion lors de la réinitiation de la détonation.

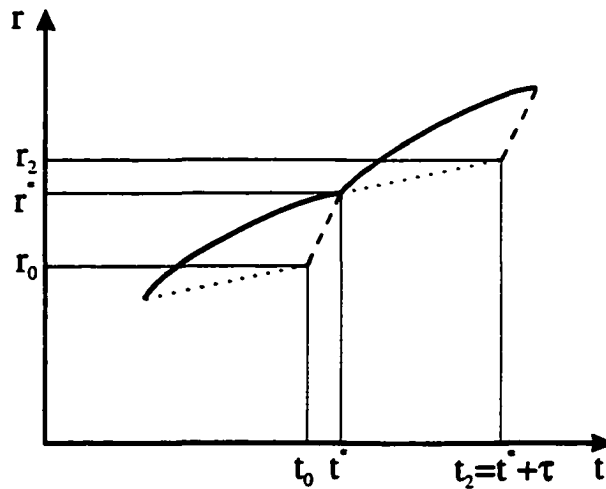


FIG. 2.1: Diagramme distance-temps des chemins des fronts de choc (—) et de réaction (...) lors du découplage de l'onde de choc et de la zone de réaction.

Sur le schéma, en $r = r_0$, se produit une explosion qui induit un couplage choc/réaction jusqu'en $r = r^*$. En ce point (correspondant à un temps t^*), le découplage commence et s'accroît jusqu'en $r = r_2$ ($t = t_2$) où a lieu l'explosion suivante. Une particule qui en $r = r^*$ se situe au niveau du front de choc sera en $r = r_2$ après le temps d'induction τ .

Dans une détonation, la distance d'induction Δ est donnée par la relation :

$$\Delta = \int_{t^*}^{t_2} (V - u) dt \quad (2.7)$$

t^* est le temps qui sépare l'explosion précédente de la séparation des fronts choc-réaction, t_2 est le temps qui sépare l'explosion précédente de l'explosion suivante, V est la célérité de la détonation et u , la vitesse des particules dans la zone d'induction Δ . Si on considère le temps de séjour τ d'une particule dans la zone d'induction, celui-ci est défini, d'après Strehlow (1968) en considérant la quasi-stationnarité de l'écoulement, par :

$$\int_{r^*}^{r_2} \frac{dr}{V\tau} = \int_{t^*}^{t_2} \frac{dt}{\tau} > 1 \quad \text{pour } r^* < r < r_2 \quad (2.8)$$

r^* et r_2 sont les distances correspondantes à t^* et t_2 . τ suit l'équation établie pour un mélange fuel/comburant telle que :

$$\tau = k[\text{fuel}]^a[\text{comburant}]^b[\text{inerte}]^c \exp\left(\frac{E_a}{RT_2}\right) \quad (2.9)$$

La concentration d'un composé i est aussi égale à $x_i P_{mel}/RT_{mel}$. Donc :

$$\tau = kx^a y^b z^c \left(\frac{P_{mel}}{RT_{mel}}\right)^{a+b+c} \exp\left(\frac{E_a}{RT_2}\right)$$

x , y et z sont les fractions molaires respectivement du combustible, du comburant et du diluant inerte. On assimile le mélange gazeux à un gaz parfait :

$$n/Vol = m/(M_a Vol) = \rho/M_a = P/RT$$

$$\tau = kx^a y^b z^c \left(\frac{\rho_2}{M_a}\right)^{a+b+c} \exp\left(\frac{E_a}{RT_2}\right)$$

Finalement,

$$\tau = B \left(\frac{\rho_a}{\rho_2}\right)^{-(a+b+c)} \exp\left(\frac{E_a}{RT_2}\right) \quad (2.10)$$

avec

$$B = kx^a y^b z^c \left(\frac{\rho_a}{M_a}\right)^{a+b+c}.$$

T_2 et ρ_2 sont respectivement la température et la masse volumique du mélange derrière le front de choc et ρ_a est la densité du mélange à la pression atmosphérique.

La solution donnant la célérité du choc V_1 dans une détonation cylindrique que l'on assimile à une explosion forte produite en un point, est donnée par :

$$V_1 = \frac{(E/\rho_1)^{1/2}}{2r} \quad (2.11)$$

E est l'énergie pour une détonation cylindrique en J.m^{-1} et ρ_1 est la masse volumique du mélange à l'état initial. Quelle que soit la coordonnée r avant la séparation, le terme E est une combinaison linéaire des énergies internes et de réaction chimique du mélange (Vasiliev et Nikolaev 1976).

$$E = E_0/\alpha + \beta\rho_1 Q\pi(r^2 - \Delta^2/4) \quad \text{pour} \quad \Delta/2 \leq r \leq r^* \quad (2.12)$$

où E_0 est l'énergie interne dans la zone d'induction à l'instant de la reformation précédente, α est un paramètre dépendant seulement du rapport des capacités calorifiques γ et déterminé à partir de l'équation de conservation de l'énergie et Q est la chaleur de la réaction par unité de masse. On obtient β en définissant que $V_1 = V_{CJ}$ pour $E_0 = 0$. Donc le terme $\beta Q\pi$ devient approximativement égal à $4V_{CJ}^2$ (on rappelle que le centre de l'explosion se situe à $\Delta/2$) lorsque r est grand devant $\Delta/2$. Par conséquent, la célérité est définie comme :

$$V_1 = \frac{dr}{dt} = [E_0/\alpha\rho_1 + 4V_{CJ}^2(r^2 - \Delta^2/4)]^{1/2} \times 1/2r \quad \text{pour} \quad \Delta/2 \leq r \leq r^* \quad (2.13)$$

Pour $r > r^*$, la réaction chimique ne peut se faire par suite du découplage : l'énergie est constante et est égale à E pour r^* . D'où

$$V_1 = \frac{dr}{dt} = [E_0/\alpha\rho_1 + 4V_{CJ}^2(r^{*2} - \Delta^2/4)]^{1/2} \times (1/2r) \quad (2.14)$$

En généralisant, pour une géométrie ν quelconque ($\nu = 1$ pour la géométrie plane, 2 pour la géométrie cylindrique et 3 pour la géométrie sphérique), V_1 se met sous la forme :

$$V_1 = V_{CJ} \left(\frac{4E_0}{(\nu + 2)^2 \alpha \rho_1 V_{CJ}^2 r^\nu} + 1 \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

Ul'yanskii (1980a) s'est aperçu que les données expérimentales ne correspondaient à sa théorie qu'en faisant appel à une fonction l dépendant du profil de l'énergie mise en jeu dans la détonation. Ainsi, il exprime V_1 suivant une nouvelle relation :

$$V_1 = V_{CJ} \left(\frac{4E_0}{(\nu + 2)^2 \alpha \rho_1 V_{CJ}^2 r^\nu} + 1 \right)^{1/2l} \quad (2.16)$$

En appelant :

$$\varepsilon^l = \frac{4E_0}{(\nu + 2)^2 \alpha \rho_1 V_{CJ}^2 r^\nu} \quad (2.17)$$

on obtient : $V_1 = V_{CJ}(\varepsilon^l + 1)^{1/2l}$. Puisque l'énergie totale derrière le front de choc est conservée dans la zone d'induction, la célérité de ce front (diminuant au fur et à mesure dans un cycle) sera décrite conformément à la théorie de Sedov (1972) suivant :

$$V = \frac{dr}{dt} = V_1 \left(\frac{r^*}{r} \right)^{\nu/2} \quad (2.18)$$

où r varie entre sa valeur de début du cycle ($\Delta/2$) et celle à la réinitiation suivante (r_2). En remplaçant dans l'équation (2.8) la valeur de τ de l'équation (2.10), l'inégalité (2.8) devient :

$$\int_{r_1}^{r_2} \frac{V}{V^2} \frac{dr}{B \left(\frac{\rho_a}{\rho} \right)^{-(a+b+c)} \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right)} > 1$$

D'après l'équation (2.18), $V dr = -(2r/\nu) dV$, donc,

$$\int_{V_1}^{V_2} -r \frac{dV}{V^2 B \left(\frac{\rho_a}{\rho} \right)^{-(a+b+c)} \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right)} > \nu/2$$

Si l'on pose, $\omega = E_a/RT$, alors,

$$d\omega/dT = -E_a/(RT^2)$$

donc,

$$\int_{V_1}^{V_2} \frac{-r}{V^2} \exp(-\omega) \rho^{-(a+b+c)} \frac{-RT^2 d\omega}{E_a} dV > \frac{\nu}{2} B \rho_a^{-(a+b+c)} \quad (2.19)$$

En posant

$$\varphi(\omega) = \frac{r V_1 T \rho^{-(a+b+c)} \frac{d \ln T_1}{d \ln V_1^2}}{r_1 V T_1 \rho_1^{-(a+b+c)} \frac{d \ln T}{d \ln V^2}},$$

on arrange cette dernière équation telle qu'elle se mette sous la forme :

$$\frac{r T^2 \rho^{-(a+b+c)} dV}{V^2 dT} = \frac{r_1 T_1^2 \rho_1^{-(a+b+c)} dV_1}{V_1^2 dT_1} \varphi(\omega)$$

En remplaçant dans (2.19), on obtient :

$$r_1 \int_{\omega_1}^{\omega_2} \exp(-\omega) \varphi(\omega) d\omega > \frac{\nu}{2} B V_1^2 \frac{E_a}{RT_1^2} \left(\frac{\rho_a}{\rho_1} \right)^{-(a+b+c)} \frac{dT_1}{dV_1}$$

Par conséquent,

$$r_1 \int_{\omega_1}^{\omega_2} \exp(-\omega) \varphi(\omega) d\omega > \nu B V_1 \left(\frac{\rho_a}{\rho_1} \right)^{-(a+b+c)} \frac{E_a}{RT_1} \frac{d(\ln T_1)}{d(\ln V_1^2)}$$

Evaluation de $\int_{\omega_1}^{\omega_2} \exp(-\omega) \varphi(\omega) d\omega = C$:

Les énergies d'activation des mélanges étudiés sont supérieures à $75 \cdot 10^6$ J.mol⁻¹ (instabilité des ondes de détonation) et la température derrière le choc en fin de découplage est inférieure à 1000 K. D'autre part, Ul'yanitskii, en analysant $\varphi(\omega)$, a déterminé que $\varphi(\omega)$

était compris entre $\left(\frac{\omega}{\omega_1}\right)^{1/\nu-1/2}$ et $\left(\frac{\omega}{\omega_1}\right)^{1/\nu}$, ou bien entre $\left(\frac{T_1}{T}\right)^{1/\nu-1/2}$ et $\left(\frac{T_1}{T}\right)^{1/\nu}$. Du fait des valeurs généralement prises par T (entre T_1 et T_2), le rapport $\frac{T_1}{T}$ est compris entre $\frac{T_1}{T_2}$ et 1. Ainsi, $\left(\frac{T_1}{T}\right)^{1/\nu-1/2}$ et $\left(\frac{T_1}{T}\right)^{1/\nu}$ (avec $\nu=1, 2$ ou 3) sont deux termes proches de 1. Donc, $\varphi(\omega)$ peut être assimilé à 1.

Par conséquent,

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} \exp(-\omega) \varphi(\omega) d\omega \approx \int_{\omega_1}^{\omega_2} \exp(-\omega) d\omega = [-\exp(-\omega)]_{\omega_1}^{\omega_2}.$$

Comme $\exp(-\omega_2) \approx 0$ (car $\omega_2 > 9000$), l'intégrale est équivalente à $\exp(-\omega_1)$.

Finalement,

$$r_1 > \nu B V_1 \left(\frac{\rho_a}{\rho_1}\right)^{-(a+b+c)} \frac{d(\ln T_1)}{d(\ln V_1^2)} \frac{E_a}{RT_1} \exp\left(\frac{E_a}{RT_1}\right) \quad (2.20)$$

où r_1 est la distance à partir de l'explosion précédente. Dans ce qui suit, les notations en indice indiquent, pour VN , l'état du gaz derrière le front de choc (état Von-Neumann) dans les conditions d'une détonation stable Chapman-Jouguet et pour $*$, l'état critique correspondant à l'instant du découplage. En posant $\beta_{VN} = \frac{d(\ln T^*)}{d(\ln V^{*2})}$, la condition critique $*$ transforme l'inégalité précédente en égalité et la distance r_1 en la distance critique r^* :

$$\begin{aligned} r^* &= \nu B V^* \beta_{VN} \left(\frac{\rho_a}{\rho_{VN}}\right)^{-(a+b+c)} \frac{E_a}{RT^*} \exp\left(\frac{E_a}{RT^*}\right) = \nu B V^* \beta_{VN} \frac{E_a}{RT^*} \cdot \tau \\ V^* &= V_{CJ}(\varepsilon^{*l} + 1)^{1/2l} \\ T^* &= T_{VN}(\varepsilon^{*l} + 1)^{\beta_{VN}/l} \end{aligned} \quad (2.21)$$

T^* s'écrit ainsi car $\beta = d \ln T / d \ln V^2$ donc $1 = d \ln T^{1/\beta} / d \ln V^2$ et $T = V^{2\beta}$. Pour un rapport $E_a / RT_{VN} \geq 5$, le facteur ε^{*l} est inférieur ou égal à 0,2. Un développement limité d'ordre 1 de V^* et de T^* , en tenant compte de la faible valeur de ε^{*l} , donne :

$$V^* = V_{CJ}(\varepsilon^{*l}/2l + 1) \quad (2.22)$$

$$T^* = T_{VN}(\beta_{VN} \varepsilon^{*l}/l + 1) \quad (2.23)$$

$$E^* = \frac{(\nu + 2)^2}{4} \alpha \varepsilon^* \rho_1 V_{CJ}^2 r^{*\nu} \quad (2.24)$$

Le facteur β_{VN} est défini comme :

$$\beta_{VN} = \left(1 + \frac{2}{(\gamma - 1)M_1^2}\right)^{-1}$$

et

$$\gamma = \frac{\gamma_1 + \gamma_2 C_J}{2}$$

Détermination de ε^* :

En partant de l'équation de r^* ((2.20) pour l'égalité), la dérivée du logarithme de r^* donne :

$$d \ln r_1 = d \ln \left[\nu B V_1 \frac{d \ln T_1}{d \ln V_1^2} \left(\frac{\rho_a}{\rho_1} \right)^{-(a+b+c)} \frac{E_a}{RT_1} \exp \left(\frac{E_a}{RT_1} \right) \right]_{r_1=r^*}$$

$$d \ln r_1 = d \ln(\nu B) + d \ln V_1 - (a+b+c) d(\ln \rho_a - \ln \rho_1) + d \ln \left(\frac{d \ln T_1}{d \ln V_1^2} \right) + d \ln \left(\frac{E_a}{RT_1} \right) + d \left(\frac{E_a}{RT_1} \right)_{r_1=r^*}$$

$d \ln(\nu B) = d(\ln \rho_a) = 0$, donc, en divisant par $d \ln V_1^2$, on obtient :

$$\frac{d \ln r_1}{d \ln V_1^2} = \left[\frac{d \ln V_1}{d \ln V_1^2} + (a+b+c) \frac{d \ln \rho_1}{d \ln V_1^2} + \frac{d \ln \left[\frac{d \ln T_1}{d \ln V_1^2} \right]}{d \ln V_1^2} + \frac{d \ln(E_a/RT_1)}{d \ln V_1^2} + \frac{d(E_a/RT_1)}{d \ln V_1^2} \right]_{r_1=r^*}$$

$$\frac{d \ln V_1}{d \ln V_1^2} = 1/2$$

$$\frac{d \ln(E_a/RT_1)}{d \ln V_1^2} = - \frac{d \ln T_1}{d \ln V_1^2}$$

$$\frac{d(E_a/RT_1)}{d \ln V_1^2} = - \frac{E_a}{RT_1} \frac{d \ln T_1}{d \ln V_1^2}$$

Ainsi ;

$$\frac{d \ln V_1^2}{d \ln r_1} = - \left(-1/2 - (a+b+c) \frac{d \ln \rho_1}{d \ln V_1^2} - \frac{d \ln \left[\frac{d \ln T_1}{d \ln V_1^2} \right]}{d \ln V_1^2} + \frac{d \ln T_1}{d \ln V_1^2} \left[1 + \frac{E_a}{RT_1} \right] \right)^{-1}_{r_1=r^*} \quad (2.25)$$

ε est directement relié à $r_1^{-\nu}$ par une constante a telle que $\varepsilon = a r_1^{-\nu}$ (avant la correction par l), donc en tenant compte de l désormais, on a

$$V_1^2 = V_{CJ}^2 (a r_1^{-l\nu} + 1)^{1/l}.$$

En prenant le logarithme de cette dernière expression, l'équation (2.25) devient pour $r_1 = r^*$:

$$\frac{a r^{*- \nu l} + 1}{\nu a r^{*- \nu l}} = -1/2 - (a+b+c) \frac{d \ln \rho^*}{d \ln V^{*2}} - \frac{d \ln \left[\frac{d \ln T^*}{d \ln V^{*2}} \right]}{d \ln V^{*2}} + \frac{d \ln T^*}{d \ln V^{*2}} \left[1 + \frac{E_a}{RT^*} \right] \quad (2.26)$$

Soit $\beta_{p^*} = d\ln p^* / d\ln V^{*2}$, $\beta_{T^*} = d\ln T^* / d\ln V^{*2}$ et $\beta'_{T^*} = d\ln \beta_{T^*} / d\ln V^{*2}$

L'équation (2.26) est alors :

$$1 + \varepsilon^{*-l} = \nu \left(\beta_{T^*} \left(1 + \frac{E_a}{RT^*} \right) - (a + b + c) \beta_{p^*} - \beta'_{T^*} - 1/2 \right) \quad (2.27)$$

Avec $\varepsilon^{*-l} = ar^{*-l}$. Par approximation, on arrive à :

$$\varepsilon^{*-l} = \nu \beta_{VN} \frac{E_a}{RT_{VN}} - 1 \quad (2.28)$$

Les calculs avec le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ à $p_1 = 7,1$ kPa (condition de détonation galopante) sont en accord avec les expériences. Mais le manque de technique mesurant la célérité locale de détonation ne donne qu'une approximation des résultats. Notons tout de même qu'à 7,1 kPa, la pulsation de la détonation galopante est environ égale à 2,2 m et que cette longueur augmente lorsque p_1 diminue. L'effet d'une dilution diminue les chances d'observer une détonation galopante. Ainsi, le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + Z\text{Ar}$ avec $Z \geq 3$ ne présente pas d'allure cyclique, et ceci quelle que soit la pression initiale dans le tube de 12,8 mm de diamètre. La comparaison avec l'expérience montre que, après le découplage, on assiste à une diminution de célérité de 15 à 20% par rapport à la théorie. Les pertes d'énergie aux parois et les effets de diffusion causent, semble-t-il, cette diminution de célérité.

2.3 Théories récentes postérieures à 1981

Sans traiter directement des détonations galopantes, Abouseif et Toong (1982 et 1986) établirent une théorie des détonations instables en géométries 1D et 2D. Les ondes transverses dont la présence est indubitablement liée à la stabilité de la propagation de détonations sont une de leurs préoccupations. L'objectif consiste à déterminer le mécanisme de production de ces ondes transverses et à établir un moyen d'estimation de la taille des cellules d'ondes auto-entretenues.

Buckmaster et Ludford (1986) identifient numériquement les causes des perturbations locales dans la structure de l'onde de détonation et analysent le rôle de la zone d'induction dans la stabilité des détonations. Dans le même objectif qu'Abouseif et Toong, Bourlioux et Majda (1992) ont établi un modèle numérique rendant compte de l'instabilité des détonations

2D par l'irrégularité du schéma cellulaire. Ainsi, lorsque l'énergie dégagée et que l'énergie d'activation du mélange augmentent, le phénomène d'onde "surpressée" diminue, l'amplitude des perturbations du front de choc principal augmente et la structure des ondes transverses devient très complexe (Bourlioux et Majda 1992).

Par souci de simplicité, Aksamentov *et al.* (1993) ont utilisé un modèle uni-dimensionnel en tenant compte de l'allure du front de flamme et de la couche limite aux parois du tube. En effet, la viscosité et l'échange de chaleur dans la section du tube sont pris en compte dans les équations de conservation et cela a permis aux auteurs de déterminer, en concordance avec l'expérience, les paramètres du régime galopant. La longueur Δd d'un cycle peut être alors calculée. Pour le mélange $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ à $p_1 = 7$ kPa et un tube de diamètre $d = 12,7$ mm, Δd_{calc} est de $1,9 \pm 0,2$ m ; cette valeur ne diffère de la valeur expérimentale ($2,2 \pm 0,2$ m) que de $0,3 \pm 0,2$ m. Ils remarquent également que lorsque d décroît, la longueur du cycle décroît aussi. Il est intéressant de noter que le front de choc, lorsque sa célérité est minimum (phase lente de la détonation galopante), est entretenu par la flamme à une distance d'induction égale à plusieurs diamètres.

Klein (1995) est parti de l'hypothèse d'une détonation surpressée qui accuse de larges fluctuations de célérité du choc. En admettant un mélange réactif à énergie d'activation très élevée, il a proposé une théorie de la dynamique des ondes de détonation dont la structure est découplée par rapport à l'écoulement des gaz brûlés. Clavin (1997a), lui, s'est intéressé aux instabilités acoustiques, responsables d'après lui des détonations galopantes. En effet, la variation locale de la vitesse de libération d'énergie agit comme productrice d'ondes acoustiques qui modifient la vitesse de la réaction. Ce qui entraîne une amplification de ces ondes dans le front de combustion. Dans la théorie de Clavin (1997a et 1997b), la sensibilité de la température d'induction (T_2) dans la cinétique influe sur la distance d'induction qui est alors gouvernée par les variations de T_2 et par les fluctuations de célérité du choc (Clavin 1997a et Clavin 1997b). De son modèle, il ressort que l'effet de l'onde de pression se propageant du choc vers les gaz réactifs en aval est moins important.

Par analogie avec la relation (2.5) de l'énergie critique E_c trouvée par Lee (1977), un autre critère a été découvert par Eckett *et al.* (1997) issu d'un modèle d'initiation directe d'une détonation sphérique par une onde de souffle générée dans un petit volume. De même que pour la théorie de Ul'yanitskii, nous développons le modèle de Eckett *et al.* (1997) qui nous servira dans l'établissement de notre propre modèle des détonations galopantes.

2.4 Modèle analytique d'Eckett d'initiation directe des détonations

2.4.1 Objectif

Provoquée par un important dégagement d'énergie dans un petit volume, une onde de souffle peut ensuite initier directement une détonation en phase gazeuse. Suivant l'énergie d'initiation mise en jeu, une détonation peut s'établir, s'affaiblir et finir par s'éteindre ou devenir une onde acoustique. L'étude des détonations galopantes a permis d'associer ce phénomène de propagation très instable à une succession d'initiations directes qui s'éteignent à chaque fois. Eckett *et al.* (1997) ont développé une théorie basée sur l'instationnarité dans la zone de réaction pour établir analytiquement un modèle d'initiation directe de détonations notamment instables. La particularité de ce modèle vient du fait que l'instabilité des gaz dans la zone de réaction peut être responsable ou à l'origine du mécanisme d'extinction d'une détonation après son initiation.

2.4.2 Hypothèses

Certaines hypothèses sont posées lors de l'établissement de ce modèle :

- Les gaz sont supposés parfaits.
- La structure de la zone de réaction est uni-dimensionnelle.
- La cinétique de la réaction (du premier ordre) suit la loi d'Arrhénius.

2.4.3 Théorie

La détonation sphérique est initiée directement par une onde de souffle dont l'énergie est assez importante pour donner à l'onde de détonation l'aspect d'une onde surpressée. Le modèle d'initiation directe de la détonation, faisant intervenir l'instationnarité dans la zone de réaction, est issu des équations de conservation (masse, quantité de mouvement, énergie, espèces). Le modèle ne tient pas compte de la viscosité, du transfert de chaleur,

de la diffusivité et des forces de gravité. Les équations d'Euler de conservation sont définies dans le repère du laboratoire :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial r} + \rho \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\nu - 1}{r} u \right) = 0 \quad \text{masse} \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad \text{quantité de mouvement} \quad (2.30)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} + u \frac{\partial e}{\partial r} - \frac{p}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) = 0 \quad \text{énergie} \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} + u \frac{\partial y_i}{\partial r} = \Omega_i \quad \text{réaction chimique} \quad (2.32)$$

e , u , r , p et y_i sont respectivement l'énergie interne par unité de masse, la célérité et la position dans le repère du laboratoire, la pression et la fraction massique de l'espèce i .

$$e = \frac{p}{\rho(\gamma - 1)} - \xi Q \quad (2.33)$$

où ξ est le degré d'avancement de la réaction chimique ($\xi = 0$ pour les réactifs et $\xi = 1$ pour les produits) et Q est la chaleur de réaction dégagée par kg de réactif.

Donc, l'équation (2.31) devient :

$$\frac{\partial p}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{p\gamma}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + Q\rho(\gamma - 1)\Omega \quad (2.34)$$

$\Omega = D\xi/Dt$ est la vitesse d'apparition totale de la réaction. Comme $c^2 = \gamma p/\rho$, le système d'équations précédentes devient :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial r} + \rho \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{(\nu - 1)}{r} u \right) = 0 \quad \text{masse} \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} = 0 \quad \text{qté de mvt} \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial r} = c^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + \rho Q(\gamma - 1)\Omega \quad \text{énergie} \quad (2.37)$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial t} + u \frac{\partial y_i}{\partial r} = \Omega_i \quad \text{réaction chimique} \quad (2.38)$$

$\Omega = \Sigma \Omega_i$ avec Ω_i , la vitesse d'apparition de l'espèce i . Fickett et Davis (1979) introduisent dans (2.37) un terme σ comme étant le coefficient de thermicité :

$$\frac{\partial p}{\partial t} + u \frac{\partial p}{\partial r} = c^2 \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial r} \right) + \rho c^2 \sigma \Omega$$

Où $\sigma = Q(\gamma - 1)/c^2$. Le produit $\sigma \Omega$ donne le changement de pression dû à la réaction chimique. σ peut être décrit comme la somme de deux termes : l'augmentation de volume due à la réaction à pression constante et le dégagement de chaleur de la réaction à pression constante.

$$\sigma = \frac{\Delta v}{v} - \beta \frac{\Delta H}{C_p} = -\frac{\beta}{C_p} \left(\frac{\partial e}{\partial \xi} \right)_{p,v} \quad (2.39)$$

Où β est le coefficient d'expansion thermique, v est le volume spécifique ($1/\rho$), H est l'enthalpie de réaction, C_p est la capacité calorifique à pression constante.

Par définition,

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p,y_i} \quad (2.40)$$

En coordonnées lagrangiennes, on prend un repère lié à l'onde de choc (figure 2.2) en posant $x = R - r$ et $w = V - u$, R et V étant respectivement la coordonnée et la célérité du choc dans le repère fixe et w , la célérité des gaz dans le nouveau repère. On définit la dérivée particulaire : $DA/Dt = \partial A/\partial t + (\vec{V} - \vec{w}) \cdot \text{grad}(A) = \partial A/\partial t + (V - w)\partial A/\partial(R - x)$.

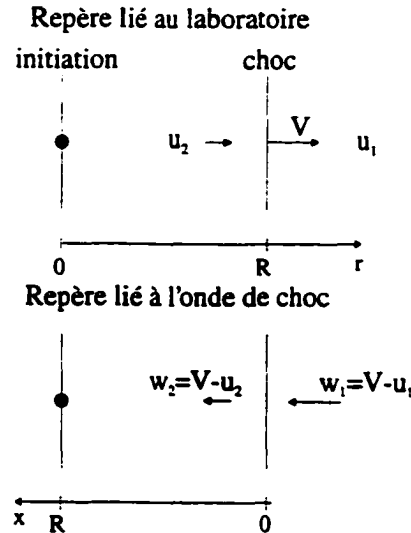


FIG. 2.2: Schéma de changement de repère.

Le système d'équations précédent devient :

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{(\nu - 1)}{R - x} \rho (V - w) = 0 \quad (2.41)$$

$$\frac{Dw}{Dt} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} = \frac{dV}{dt} \quad (2.42)$$

$$\frac{Dp}{Dt} = c^2 \frac{D\rho}{Dt} + \rho c^2 \dot{\sigma} \quad (2.43)$$

$$\frac{Dy_i}{Dt} = \Omega_i \quad (2.44)$$

Où $\dot{\sigma} = \sigma \Omega$. En écrivant $D\rho/Dt$ de (2.41) en fonction de Dw/Dt et Dw/Dt de (2.42) en fonction de Dp/Dt , on obtient l'équation de conservation de la masse donnée par :

$$\eta \frac{D\rho}{Dt} = -\rho \dot{\sigma} + \frac{(\nu - 1)}{R - x} (V - w) \rho M^2 + \frac{\rho w}{c^2} \frac{dV}{dt} - \frac{\rho w}{c^2} \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (2.45)$$

où $\eta = 1 - M^2$ et $M = w/c$ est le nombre de Mach. De la même façon, on a deux autres équations de conservation :

$$\eta \frac{Dw}{Dt} = w \dot{\sigma} - \frac{(\nu - 1)}{R - x} (V - w) w - M^2 \frac{dV}{dt} + \frac{\partial w}{\partial t} - \frac{w}{\rho c^2} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (2.46)$$

$$\eta \frac{Dp}{Dt} = -\rho w^2 \dot{\sigma} + \frac{(\nu - 1)}{R - x} (V - w) \rho w^2 + \rho w \frac{dV}{dt} - \rho w \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial t} \quad (2.47)$$

Ces trois dernières équations traduisent l'évolution de la masse volumique, de la célérité et de la pression d'une particule dans la zone de réaction d'une détonation initiée directement. Il nous manque une quatrième équation donnant l'évolution de la température que l'on va établir ci-après.

A l'aide de (2.33), de (2.40) et de la loi des gaz parfaits, σ donné par (2.39) s'écrit :

$$\sigma = \frac{QR\rho}{pC_p} \quad (2.48)$$

Donc l'équation de conservation de l'énergie (2.43) devient :

$$\frac{Dp}{Dt} = c^2 \frac{D\rho}{Dt} + \rho^2 c^2 \frac{QR}{pC_p} \frac{DZ}{Dt} \quad (2.49)$$

En effet, $\Omega = \Sigma \Omega_i = \Sigma (Dy_i/Dt) = DZ/Dt =$ vitesse d'apparition du produit ; Z est la fraction massique du produit de réaction à l'instant t .

La loi des gaz parfaits est une fonction d'état, on peut alors écrire $D\rho/Dt$ sous la forme d'une différentielle totale exacte, à savoir :

$$\frac{D\rho}{Dt} = \frac{1}{RT} \frac{Dp}{Dt} - \frac{p}{RT^2} \frac{DT}{Dt}$$

Donc, (2.49) s'écrit :

$$\frac{Dp}{Dt} = c^2 \left(\frac{1}{RT} \frac{Dp}{Dt} - \frac{p}{RT^2} \frac{DT}{Dt} \right) + \frac{\rho^2 c^2 Q R}{p C_p} \frac{DZ}{Dt}$$

ou alors :

$$\frac{1}{T} \frac{DT}{Dt} = \frac{1}{p} \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Dp}{Dt} + \frac{Q}{C_p T} \frac{DZ}{Dt} \quad (2.50)$$

Cette dernière équation a été définie par Clavin (1997) notamment comme étant l'équation des ondes d'entropie. On établit une quatrième équation donnant l'évolution de la température de la zone de réaction :

$$\eta C_p \frac{DT}{Dt} = (1 - \gamma M^2) Q \frac{DZ}{Dt} + \frac{(\nu - 1)}{R - x} (V - w) w^2 + w \frac{dV}{dt} - w \frac{\partial w}{\partial t} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (2.51)$$

Le deuxième terme de la partie de droite des équations (2.45), (2.46), (2.47) et (2.51) représente la courbure de l'onde et les trois derniers termes représentent la contribution instationnaire dans la zone de réaction. En géométrie uni-dimensionnelle ($\nu = 1$), le terme faisant état de la courbure de l'onde disparaît.

En caractérisant les ondes de détonation galopantes comme étant une succession périodique de réinitiations franches et directes, il nous est alors possible d'appliquer la théorie de Eckett *et al.* (1997) à ce mode de propagation hautement instable.

On suppose que la réaction chimique suit la loi d'Arrhénius :

$$\frac{DZ}{Dt} = k(1 - Z) \exp \left(\frac{-E_a}{RT} \right)$$

où k est le facteur pré-exponentiel de la loi d'Arrhénius et E_a , l'énergie d'activation puis on définit une énergie d'activation adimensionnelle $\theta = E_a/RT_s$, où $T_s = T_{choc}$. Dans le cas des mélanges menant à des détonations relativement stables avec des énergies d'activation assez

élevées, il est possible d'établir une expansion asymptotique d'une des variables, à savoir la température, dans la zone d'induction Δ car les perturbations de température sont petites. On pose alors :

$$T/T_s = 1 + \Phi/\theta + O(1/\theta^2) \quad (2.52)$$

Φ est une fonction de la température qui vérifie : $\Phi = O(1)$. On fait de même pour w , ρ , p et Z qui subissent de petites perturbations dans la zone d'induction Δ et donc peuvent être assimilées à leurs valeurs au choc. Lorsque Φ tend vers l'infini en un temps fini, la température tend également vers l'infini (en fait, elle est alors très élevée), et on assiste à une initiation forte presque instantanément. Parallèlement, lorsque Φ tend vers zéro, la température tend vers T_s , ceci quelque soit le temps t (ce qui induit un délai d'induction très long). On peut effectuer alors dans ce dernier cas un développement limité d'ordre 1 de (2.52) :

$$\frac{E_a}{RT} \simeq \frac{E_a}{RT_s(1 + \Phi/\theta)} \approx \theta - \Phi$$

En se plaçant juste derrière le choc (état s en indice), $Z = 0$ et puisque $DT/Dt = (T_s/\theta)(D\Phi/Dt)$, alors l'équation (2.51) peut s'écrire :

$$\eta_s C_p \frac{T_s}{\theta} \frac{D\Phi}{Dt} = (1 - \gamma M_s^2) Q k \exp(\Phi - \theta) + w_s \frac{dV}{dt} - w_s \frac{dw_s}{dt} + \frac{1}{\rho_s} \frac{dp_s}{dt} \quad (2.53)$$

L'évolution de la température est dépendante du dégagement de chaleur chimique (1er terme) et de l'inertionnarité du débit des gaz (trois derniers termes).

On adimensionnalise le temps t en $\hat{t} = (t - t_s)/t_{ind}$ (t_{ind} est le temps d'induction). Si $t = t_s$, alors $\hat{t} = 0$ et on est au choc ; et si $t = t_s + t_{ind}$, alors, $\hat{t} = 1$ et les réactifs ont tous réagi.

$$d\hat{t}/dt = 1/t_{ind} \text{ donc, } D\Phi/Dt = (D\Phi/D\hat{t})(D\hat{t}/Dt).$$

Ainsi, l'équation (2.53) devient :

$$\eta_s C_p \frac{T_s}{\theta t_{ind}} \frac{D\Phi}{D\hat{t}} = (1 - \gamma M_s^2) Q k \exp(\Phi - \theta) + \frac{1}{t_{ind}} \left(w_s \frac{dV}{d\hat{t}} - w_s \frac{dw_s}{d\hat{t}} + \frac{1}{\rho_s} \frac{dp_s}{d\hat{t}} \right) \quad (2.54)$$

La solution générale de l'équation différentielle réduite issue de (2.54) est donnée par :

$$\Phi = -\ln \left[1 - \frac{(1 - \gamma M_s^2) Q k \theta t_{ind}}{\eta_s C_p T_s \exp(\theta)} \right]$$

Si $\Phi = \infty$, alors $T = \infty$ donc la détonation est forte et $\hat{t} = 1$. Donc, d'après la solution précédente, on a une condition nécessaire telle que :

$$\frac{(1 - \gamma M_s^2) Q k \theta t_{ind}}{\eta_s C_p T_s \exp(\theta)}$$

tende vers 1. Il en découle que :

$$t_{ind} = t_i = \frac{\eta_s C_p T_s \exp(\theta)}{(1 - \gamma M_s^2) Q k \theta} \quad (2.55)$$

À ce stade, nous appelons le temps d'induction t_i et non τ car t_i peut correspondre à un régime stationnaire (accélération nulle) ou bien instationnaire, ce qui est différent du temps d'induction τ "classique". La solution générale de (2.53) est la solution de :

$$\frac{D\Phi}{Dt} = \frac{1}{t_i} (e^\Phi - \alpha) \quad (2.56)$$

où :

$$\alpha = -\frac{w_s \exp(\theta)}{Q k (1 - \gamma M_s^2)} \left(\frac{dV}{dt} - \frac{dw_s}{dt} + \frac{1}{\rho_s w_s} \frac{dp_s}{dt} \right) \quad (2.57)$$

La solution générale de (2.56) est :

$$\Phi = \ln \left(\frac{\alpha}{1 - (1 - \alpha) e^{\alpha t/t_i}} \right) \quad (2.58)$$

Lorsque α tend vers 1, Φ tend vers zéro, donc la réaction se fera en un temps fini lorsque $\alpha < 1$.

En prenant les conditions d'un choc fort, $M_s \gg 1$, on a donc :

$$w_s = V \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right)$$

$$p_s = 2\rho_s V^2 \frac{(\gamma - 1)}{(\gamma + 1)^2}$$

$$M_s^2 = \frac{(\gamma - 1)}{2\gamma}$$

Ainsi,

$$\alpha = -\frac{12(\gamma - 1) \exp(\theta)}{Q k (3 - \gamma)(\gamma + 1)^2} V \frac{dV}{dt} = -\frac{6(\gamma - 1)}{(\gamma + 1)} \theta t_i \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (2.59)$$

Le critère $\alpha \geq 1$ détermine l'échec local de la détonation à un temps critique défini par $t_c^* = 6(\gamma - 1)\theta t_i/(\gamma + 1)$.

En fonction du temps t , la célérité du front de choc n'est pas la même, ainsi que la température dans la zone d'induction. Pour un mélange donné, en estimant l'évolution de la célérité du front de choc V et de la température en fonction du temps t , et connaissant les autres données entrant dans l'expression $\alpha (Q, k, E_a/R)$, on peut estimer, d'après l'évolution de α au cours du temps, le devenir de la détonation.

Lorsque $\alpha < 1$, la détonation est stable et admet un couplage choc/réaction. Si $\alpha \geq 1$, la détonation ne peut être maintenue et finit par s'éteindre.

Une des simulations de trois cas d'initiation de détonations montre une réinitiation (incomplète néanmoins) de détonation survenant après l'initiation, similaire par l'aspect de célérité à une détonation galopante. Le modèle permet de retracer après l'instant du découplage le parcours des molécules dans un diagramme $x-t$. Ainsi, le cas de réinitiation incomplète montre le parcours de certaines molécules qui restent "coincées" dans la zone réactionnelle et qui ne "peuvent" pas terminer leur oxydation : la détonation s'éteint alors. A l'aide de ce modèle, Eckett *et al.* (1997) sont arrivés à formuler une énergie d'initiation en géométrie sphérique :

$$E_c = 4,56 \cdot 10^3 A \theta_{CJ}^3 \rho_1 V_{CJ}^2 \Delta_{CJ}^3 \quad (2.60)$$

où A est fonction du rapport des capacités calorifiques γ d'après la théorie Taylor-Sedov pour une onde de souffle (Taylor 1950, Sedov 1972), $\theta_{CJ} = E_a/RT_2$ pour une détonation CJ, Δ_{CJ} est la longueur d'induction CJ et V_{CJ} est la célérité CJ de l'onde. Ces auteurs sont arrivés à simuler numériquement un début d'allure de détonation galopante en supposant que, pour certaines molécules, le gradient de température dans la zone d'induction est nul, ceci pour un délai très long et, pour d'autres molécules, le gradient est très grand pour un délai très court après le choc (détonation CJ).

2.4.4 Conclusion

En conclusion, nous pouvons affirmer que les études théoriques citées dans ce chapitre font référence, pour la plupart, à de fortes instabilités dans la zone d'induction. Celles-ci, "aidées" par la cinétique ou plutôt par la variation d'énergie dégagée par la réaction chimique, sont responsables de l'allure cyclique des détonations galopantes. La réinitiation est provoquée par un "évènement" produisant une certaine énergie dont la valeur est supérieure à une valeur critique, et qui relance le processus d'une nouvelle détonation. L'importance

du couplage choc-réaction et de l'échange d'énergie entre ces deux ondes sont déterminants pour la compréhension du phénomène de détonations galopantes. De plus, dans la zone d'induction, la température n'est pas constante. Au niveau de l'étape lente du cycle, la longueur d'induction Δ est trop grande pour qu'il y ait couplage entre l'onde de choc et le front de combustion et qui plus est, admet un gradient de température non nul.

Chapitre 3

Partie expérimentale

Ce chapitre consiste en la description de l'équipement utilisé pour les expériences. Il comprend les tubes de détonation et l'appareillage nécessaire à la détermination de la célérité des ondes de choc et du front de réaction.

3.1 Les tubes de détonation

Deux séries d'expériences ont été réalisées dans deux tubes différents. La première, effectuée avec le tube T_1 , s'est déroulée en 1992 par Gabrielle Dupré et Julian Lee à l'Université McGill dans le groupe de détonique du Pr John Lee. La deuxième série avec le tube T_2 a été réalisée à Sherbrooke. Les deux tubes de détonation T_1 et T_2 sont à section circulaire et ont été utilisés afin d'observer le phénomène de détonation galopante. Ils sont en cuivre et ont un diamètre intérieur de 38 mm. T_1 est long de 11 m et T_2 (représenté sur la figure 3.1) est long de 25,3 m. Un fil de cuivre de 0,48 mm d'épaisseur est tendu dans ces deux tubes en leur axe et soudé à l'extrémité du tube test (voir la technique micro-ondes plus loin). L'initiation de la détonation est la même pour les deux tubes. Elle est effectuée grâce à une première détonation engendrée dans le tube initiateur, long de 0,8 m, rempli de $C_2H_2 + O_2$ à une pression initiale de $p_4 = 8$ kPa généralement. Une membrane de type mylar d'épaisseur $2,54 \cdot 10^{-2}$ mm sépare le gaz initiateur du gaz à tester. Lorsque la première détonation se propage dans le tube initiateur, elle fait éclater la membrane en mylar et la détonation se poursuit dans tout le tube test. L'extrémité du tube initiateur comporte un

bouchon en téflon muni d'un joint torique, percé de deux fils conducteurs reliés entre eux à l'intérieur du tube par un fil de tungstène de 0,25 mm d'épaisseur (figure 3.1). Un courant alimenté par un VARIAC chauffe le fil de tungstène et engendre ainsi une première détonation par accélération d'une déflagration au passage d'une spirale de Shchelkin. Les tubes sont constitués de tronçons de 6 m chacun pour T_2 et de 3,65 m pour T_1 . Les tronçons sont joints par des brides, dont l'étanchéité est assurée par des joints toriques.

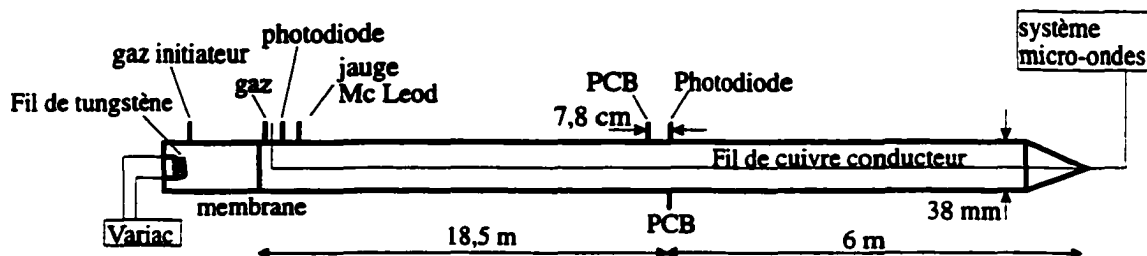


FIG. 3.1: Le tube de détonation T_2 de 38 mm de diamètre et de 25,3 m de long.

3.2 Les mélanges gazeux

Pour l'étude des détonations galopantes, nous avons choisi de travailler avec les mélanges C_3H_8/O_2 dilués ou non à l'argon, à l'hélium ou à l'azote à des pressions initiales variant de 0,26 à 40 kPa à la température ambiante. La préparation des mélanges ainsi que le remplissage des tubes est réalisée par la méthode des pressions partielles en supposant les gaz parfaits. Deux pompes à vide à double étage (débit de 9,98 kg/h) assurent le pompage du tube de 38 mm de diamètre T_2 jusqu'à une pression résiduelle de 9 Pa avant introduction du mélange étudié. Une jauge McLeod (allant de 0 à 101,3 Pa) directement reliée au tube principal permet de lire la pression résiduelle et deux manomètres électroniques servent, pour le premier (allant de 0 à 202,6 kPa) au remplissage des bouteilles de prémélanges de type combustible/comburant/inerte, pour le deuxième, beaucoup plus précis (de 0 à 68,88 kPa), au remplissage des tubes de détonation.

3.3 Mesures des célérités de propagation

3.3.1 Célérité moyenne

L'acquisition des signaux permettant la détermination de la célérité moyenne est faite grâce à un oscilloscope de type Lecroy 9304A à quatre entrées. Pour le tube T₂, la célérité moyenne du front de combustion a été déterminée par deux photodiodes distantes de 18,25 m dont la première sert de déclencheur à l'enregistrement de tout le système. Un système à parois noires anodisées a été placé en amont de la photodiode afin d'absorber la lumière secondaire du front de combustion et éviter ainsi un déclenchement parasite. Ce n'est que lorsque la photodiode reçoit la lumière directe de la détonation que le courant traversant le circuit du photodétecteur change. Le schéma du circuit électrique est donné en annexe A.

De plus, un jeu de deux capteurs de pression de type PCB (113A21) a été installé au niveau de la deuxième photodiode. Ils sont distants de 0,078 m (figure 3.1). La figure 3.2 présente les signaux d'intensité lumineuse (a) et de pression (b) pour une détermination approximative du temps d'induction. Effectivement, le temps de réponse de la photodiode ($10\mu s$) étant plus important que celui du capteur de pression ($\approx 1\mu s$), le "temps" d'induction mesuré ici ne peut servir que lors d'une étude comparative des différents temps mesurés.

3.3.2 Technique d'interférométrie Doppler micro-ondes

Depuis le début des années 60, cette technique est utilisée afin d'avoir une mesure continue de la célérité de détonation dans les tubes. Cette technique est basée sur la réflexion d'une onde électromagnétique sur le front de détonation ionisé. La fréquence de l'onde réfléchie est fonction de la célérité de l'objet en mouvement (ici le front de la détonation). Celle utilisée pour nos expériences a été développée par Lee en 1992 et permet un enregistrement continu de la célérité de l'onde de détonation tout le long du tube.

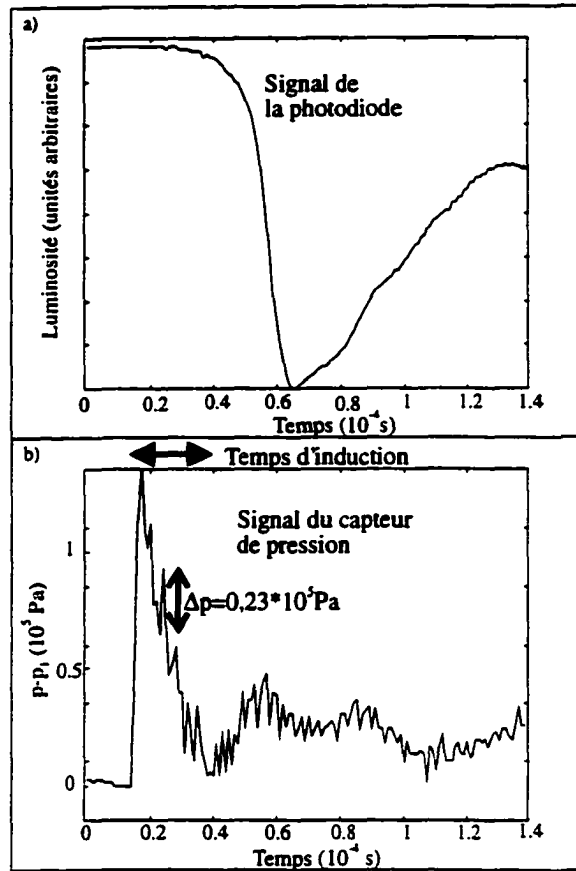


FIG. 3.2: Mesures simultanées de luminosité a) et de pression b).

Détails fonctionnels du circuit

Le schéma 3.3 présente le système micro-ondes comprenant la partie émettrice et réceptrice des micro-ondes. Les ondes électromagnétiques sont générées par un klystron oscillant à une fréquence f_0 de 9,5 GHz grâce à une alimentation stabilisée. Un accordeur ("stub tuner"), adjacent au klystron, est ajusté de façon à délivrer un maximum de puissance en sortie et pour limiter les réflexions indésirables dues aux discontinuités, dans le tube notamment. Cet élément produit alors une réflexion additionnelle, égale en amplitude mais opposée en phase. Un tronçon de transition conique en laiton, dimensionné pour ajuster l'impédance du câble du connecteur micro-ondes avec l'impédance du tube, est placé au bout du tube test (Lee 1992).

Lee (1992) a mis au point une configuration de guide d'ondes coaxial (à deux conducteurs co-axiaux) permettant d'utiliser le mode TEM pour la propagation des ondes. Le tube lui-

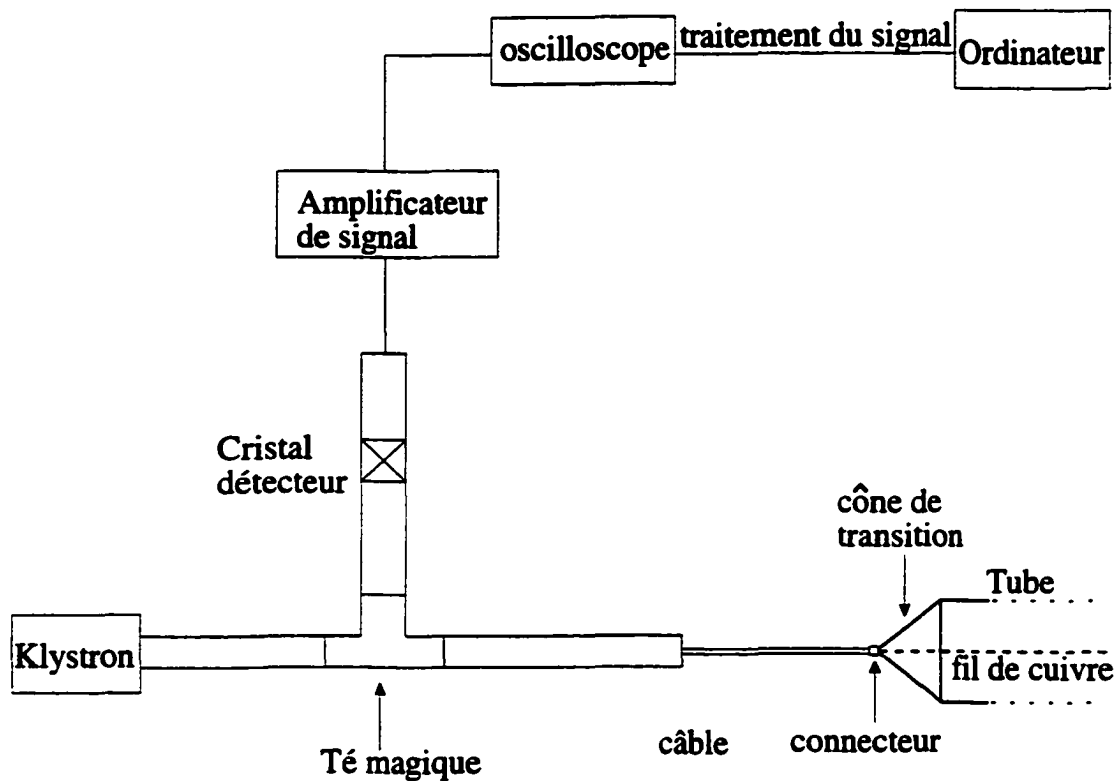


FIG. 3.3: Schéma du système micro-ondes.

même est l'un de ces conducteurs servant à la propagation des ondes électromagnétiques, l'autre étant le fil de cuivre tendu suivant l'axe du tube. Le fil, soudé au fond du cône de transition, joue le rôle de conducteur central dans la configuration coaxiale (pour plus de détails, voir Lee 1992). Il assure la transmission de l'énergie micro-ondes du câble coaxial vers le tube.

Lorsque la détonation se propage dans le tube, une fraction de la puissance micro-ondes est réfléchi par les gaz ionisés dans la zone de réaction qui forme un plasma. En effet, le front de choc ne peut jouer ce rôle car sa densité électronique est trop faible pour permettre une réflexion. La partie réceptrice du système est constitué par un cristal détecteur et un Té magique (ou duplexeur) qui permet la séparation des signaux incident et réfléchi. Le signal Doppler obtenu est ensuite amplifié par un oscilloscope Tektronix TM503 puis est envoyé vers l'oscilloscope pour enregistrement puis traitement.

La fréquence réfléchi est donnée par $f_r = f_0 \pm f_D$ où f_D est la fréquence Doppler. Le nombre de longueurs d'onde parcourues sur une distance de $2R$ (aller et retour du bout du tube au front de détonation) est $k = 2R/\lambda$ (voir la figure 3.4). Chaque longueur d'onde λ

correspond à une période de 2π , dont l'angle ϕ_D traduit le trajet $k\lambda$. R n'est pas constante puisque la détonation se propage, $k\lambda$ change continuellement.

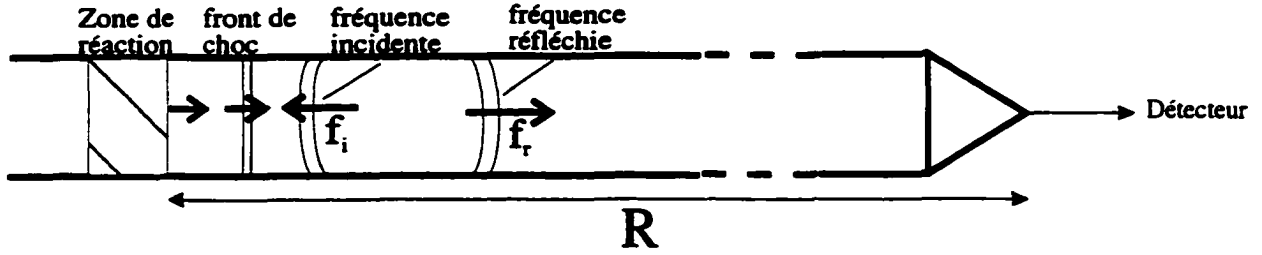


FIG. 3.4: Schéma du parcours des fréquences incidente et réfléchie dans le tube de détonation.

$$\phi_D = 2\pi k = 2\pi * (2R/\lambda) = 4\pi R/\lambda$$

$$\omega_D = \frac{d\phi_D}{dt} = (4\pi/\lambda) * \frac{dR}{dt}$$

Or $\omega_D = 2\pi f_D$ et $V_D = \frac{dR}{dt}$, donc :

$$V_D = (\lambda/2) * f_D = \frac{c * f_D}{2f_0} \quad (3.1)$$

La célérité continue que l'on obtient est celle du front de la zone de réaction avec une résolution spatiale des mesures de $\lambda_0/2 = 1,57$ cm. Lee (1992) a estimé à 1,6% le pourcentage d'erreur sur la célérité.

Le signal Doppler est affiché sur un oscilloscope de type Lecroy (modèle 9304A) à quatre entrées. La figure 3.5 montre un interférogramme brut représenté par 35700 points contenant les fréquences Doppler pour un mélange $C_3H_8 + 5O_2 + 6Ar$ à $p_1 = 2,67$ kPa dans le tube T_2 . Une mesure de f_0 est effectuée fréquemment.

On s'est aperçu que la trace Doppler devient de plus en plus irrégulière lorsque la pression initiale p_1 diminue ou lorsqu'on ajoute un gaz inerte au mélange. Il est dans ce cas difficile de mesurer la célérité continue du front de l'onde par interférométrie.

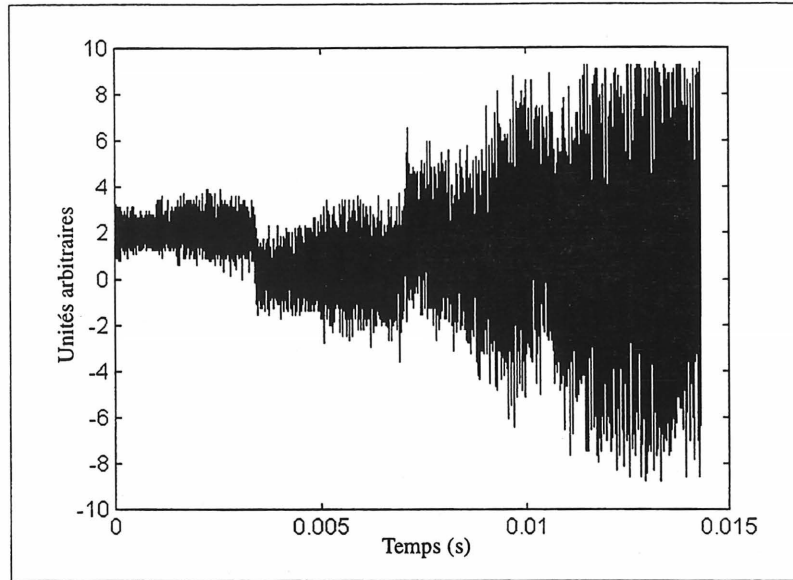


FIG. 3.5: Signal Doppler micro-ondes brut obtenu à pression initiale $p_1 = 2,67$ kPa pour une détonation se propageant dans un mélange $C_3H_8 + 5O_2 + 6Ar$ dans le tube de détonation T_2 .

3.4 Traitement du signal Doppler micro-ondes

Tout le traitement des données est effectué grâce à un programme utilisé avec le logiciel MATLAB utilisant des routines. Le programme est donné en annexe B. On s'aperçoit sur la figure 3.5 que le signal est déplacé verticalement lors du passage d'une section à une autre.

Une fois le signal acquis, une première étape consiste à éliminer les fréquences parasites dues notamment au bruit de fond par un filtre passe bande de type Chebyshev coupant les fréquences en dessous de 10 kHz et au-dessus de 300 kHz. Les figures 3.6 montrent une portion du signal précédent de la figure 3.5 avant (fig. 3.6a) et après le filtrage (fig. 3.6b).

On s'aperçoit ici que le filtrage tend à centraliser le signal. La portion du signal choisie ici ne présente pas de réel filtrage (il n'y aurait donc pas de fréquence inférieure à 10 kHz ou supérieure à 300 kHz). À la suite du filtrage, une transformée de Fourier (FFT) est appliquée à une série de 512 points successifs pour déterminer la fréquence Doppler f_D (voir la figure 3.6b). On incrémente de 256 points pour la série suivante et ainsi de suite. La figure 3.7 montre le résultat de la FFT (ici, $f_D = 83$ kHz) appliquée sur le morceau de signal de la figure 3.6b.

Enfin, localisant f_D dans le diagramme, la célérité instantanée est alors déduite et portée

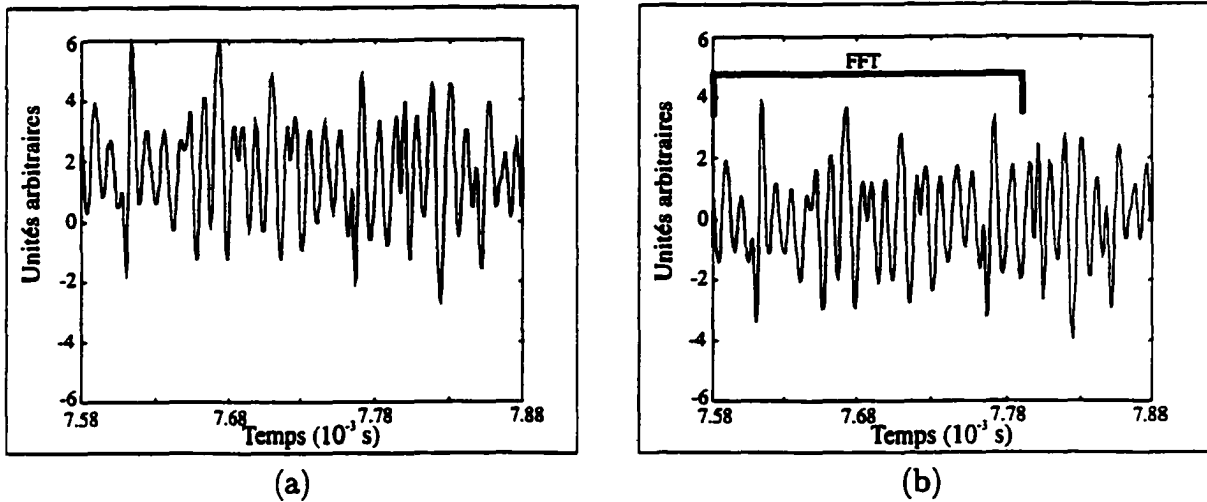


FIG. 3.6: (a) Portion du signal précédent ; (b) Le même signal après filtrage.

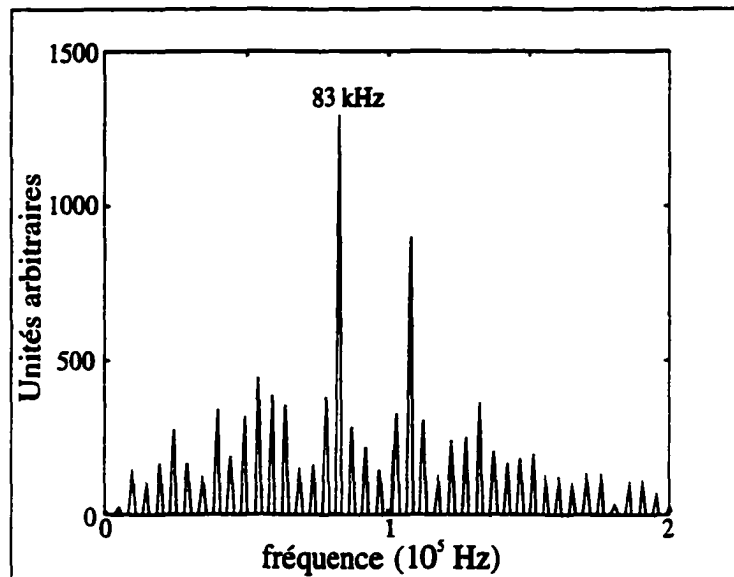


FIG. 3.7: Tranformée de Fourier appliquée à la portion de signal précédent sur 512 points.

soit en fonction du temps (figure 3.8a), soit en fonction de la distance (figure 3.8b). Les flèches indiquent le point (en temps ou en distance) correspondant à la célérité calculée à partir du traitement effectué.

Nous avons été amenés à résoudre des problèmes lors de l'élaboration du programme de traitement des données. Partant du constat qu'il fallait déterminer les fréquences du signal filtré, nous avons d'abord pensé à relever les intervalles de temps séparant deux maxima successifs de l'interférogramme puis à calculer les fréquences correspondantes. Le coût de cette opération rendait le traitement très long et imprécis. L'idée d'utiliser une transformée

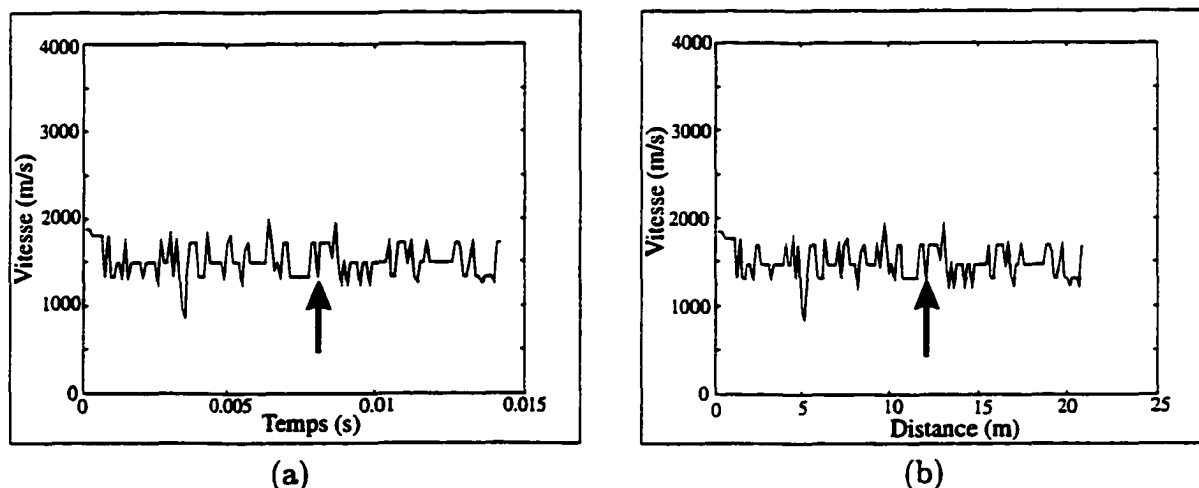


FIG. 3.8: (a) Diagramme de la célérité de la zone de combustion en fonction du temps d'enregistrement ; (b) Diagramme de la célérité de la zone de combustion sur toute la longueur du tube de détonation.

de Fourier sur une portion du signal nous est alors apparue la plus appropriée. Néanmoins, pour rendre la célérité la plus réelle possible, il a fallu optimiser le couple (nombre de points de la portion de signal, ordre de la FFT). Ce couple s'est avéré être (2048, 512).

3.5 Détermination des temps d'auto-inflammation des mélanges

Afin de comparer les délais d'auto-inflammation (ou d'induction) expérimentaux et théoriques des mélanges, nous avons eu recours au programme CHEMKIN (Kee *et al.* 1989) qui détermine (entre autres) les délais d'auto-inflammation lors de l'oxydation d'un combustible donné. Le temps d'induction est obtenu en calculant l'intervalle de temps entre le front de choc ($t = 0$) et le gradient maximal de température ($t = \tau$) au début de la zone de réaction. Il est nécessaire au préalable de connaître :

- les conditions du mélange juste derrière le choc (pression, température, masse volumique, rapport des capacités calorifiques),
- le mécanisme comportant toutes les réactions élémentaires mises en jeu lors de la combustion,
- les données thermodynamiques des espèces chimiques intervenant dans le mécanisme.

Ces dernières données nécessaires sont issues des tables de JANAF. Le logiciel STANJAN (Reynolds 1986) permet d'obtenir la célérité Chapman-Jouguet (V_{CJ}) de l'onde de détonation stable. Avec V_{CJ} , les paramètres du mélange en arrière du choc (pression, température, masse volumique) sont obtenus grâce à un code élaboré à Orléans. Numériquement, ils peuvent être calculés à partir des équations de conservation et des données thermodynamiques.

Le mécanisme cinétique utilisé pour l'oxydation du propane est issu d'une étude menée par Dagaut *et al.* (1991 et 1992) ainsi que celle de Tan (1994). Il est à noter que seules les réactions élémentaires faisant intervenir des composés carbonés en C_x avec $x \leq 3$ ont été retenues. Le mécanisme est donné en annexe C et comporte 365 réactions élémentaires. Dans le cas d'un mélange à l'argon ou à l'hélium, les coefficients de participation aux réactions trimoléculaires de différents éléments sont ajoutés. Le tableau 3.1 présente ces coefficients de participation pour différents diluants gazeux.

H ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	Ar	He
2,5	1	1	16,25	1,875	3,75	16,25	0,875	1,875

TAB. 3.1: Coefficients de participation aux réactions trimoléculaires de différents gaz.

Chapitre 4

Description et discussion des résultats obtenus sur les détonations instables

Les observations de détonations instables sont issues de plusieurs séries d'expériences effectuées à l'Université McGill de Montréal en 1992 et à l'Université de Sherbrooke. La comparaison de ces deux séries tient essentiellement dans la longueur du tube qui diffère. Dans un premier temps, nous ferons état de tous les mélanges gazeux étudiés et par la suite, nous établirons les différentes influences des paramètres physiques ou chimiques qui modifient les caractéristiques de l'onde de détonation.

4.1 Nature des mélanges étudiés

Réalisée à l'Université McGill en 1992 par Gabrielle Dupré et Julian Lee, une première série d'expériences concernait le tube de détonation appelé ici T_1 long de 11 m et de diamètre intérieur de 38 mm avec divers mélanges. Les résultats de leurs travaux ont donné lieu à la publication d'un article en 1995 dans la revue *Shock Waves* (Lee *et al.* 1995). À la suite de ces expériences, il est apparu que le propane était le combustible approprié à l'observation des détonations galopantes mais que la longueur du tube ne permettait pas d'observer plus d'un cycle. Notre étude menée à l'Université de Sherbrooke a eu pour but d'approfondir les connaissances des détonations galopantes dans le mélange gazeux $C_3H_8 + 5O_2$, dilué par l'argon ou/et par l'hélium. Pour cela, la longueur du tube T_1 a été doublée pour atteindre 25 m de long pour constituer notre tube T_2 . Ainsi, plusieurs cycles de célérité ont pu être

observés pour certains mélanges. L'initiation de la détonation et les techniques de mesure de la célérité de l'onde de détonation sont identiques dans les deux séries d'études (voir chapitre 3).

Les différents mélanges étudiés dans les tubes T_1 et T_2 sont présentés respectivement dans les tableaux 4.1 et 4.2. Ces tableaux donnent également les domaines de pression initiale

Mélange	Tube utilisé	Pression initiale du gaz test en kPa		Pression initiale du gaz initiateur ($C_2H_2+O_2$) en kPa	
		p_1 basse	p_1 haute	p_4 basse	p_4 haute
$C_3H_8+5O_2$	T_1	0,53	6,66	4	53,31
$C_3H_8+5O_2+6Ar$	T_1	1,6	20	13,33	26,65
$C_3H_8+5O_2+6N_2$	T_1	2,13	20	13,33	40
$C_3H_8+5O_2+10N_2$	T_1	21,33	40	8	46,65

TAB. 4.1: Mélanges et domaines de pression initiale étudiés issus de Lee *et al.* (1995).

Mélange	Tube utilisé	Pression initiale du gaz test en kPa		Pression initiale du gaz initiateur ($C_2H_2+O_2$) en kPa	
		p_1 basse	p_1 haute	p_4 basse	p_4 haute
$C_3H_8+5O_2$	T_2	0,27	6,66	4	14,66
$C_3H_8+5O_2+6Ar$	T_2	0,8	6,66	8	
$C_3H_8+5O_2+9Ar$	T_2	0,8	6,66	8	
$C_3H_8+5O_2+14Ar$	T_2	1,86	13,33	8	13,33
$C_3H_8+5O_2+6He$	T_2	1,07	8	8	
$C_3H_8+5O_2+9He$	T_2	2,66	13,33	8	13,33
$C_3H_8+5O_2+3Ar+3,17He$	T_2	1,07	8,26	8	

TAB. 4.2: Mélanges et domaines de pression initiale étudiés dans T_2 .

du gaz initiateur ($C_2H_2+O_2$), soit p_4 et du gaz à tester, soit p_1 . L'acétylène en mélange équimolaire avec l'oxygène a été choisi comme gaz initiateur de la détonation pour son aisance à détoner.

4.1.1 Limitations observées de la technique d'interférométrie Doppler

Le signal d'interférométrie Doppler, une fois traité par le programme MATLAB, donne la valeur de la célérité de l'onde de combustion de façon continue le long du tube. Le signal micro-ondes est d'autant meilleur que le degré d'ionisation dans le front de combustion est important. Or, il peut arriver que l'exploitation du signal Doppler soit impossible car la densité électronique du front de combustion est trop faible. Ainsi, le mélange $H_2 + 0,5 O_2$ n'a pas pu faire l'objet d'une étude approfondie par interférométrie Doppler. Lorsque la détonation est stable, le signal Doppler présente une amplitude qui permet aisément le traitement par MATLAB. Mais lorsque les conditions initiales sont proches des limites de détonabilité, le signal Doppler se trouve affecté et son traitement devient délicat. Les figures 4.1a) et 4.1b) montrent deux signaux Doppler brut dans deux cas extrêmes : la figure 4.1a) correspond à une détonation stable (mélange $C_3H_8+5O_2+6Ar$, $p_1 = 2,66$ kPa) et la figure 4.1b) présente le signal Doppler micro-ondes d'une détonation à basse célérité (mélange $C_3H_8+5O_2+6He$, $p_1 = 1,06$ kPa).

Le traitement du signal issu de la figure 4.1b devient alors difficile et la courbe $V = f(t)$ ou $V = f(d)$ résultante montre des incohérences dues à l'amplitude quasi-nulle du signal. Le bruit de fond peut devenir aussi important, voire plus important que le signal lui-même.

Les différents modes de propagation de l'onde sont établis en faisant varier la pression initiale p_1 pour un mélange donné. Quatre régimes distincts de propagation ont été observés pour la plupart des mélanges.

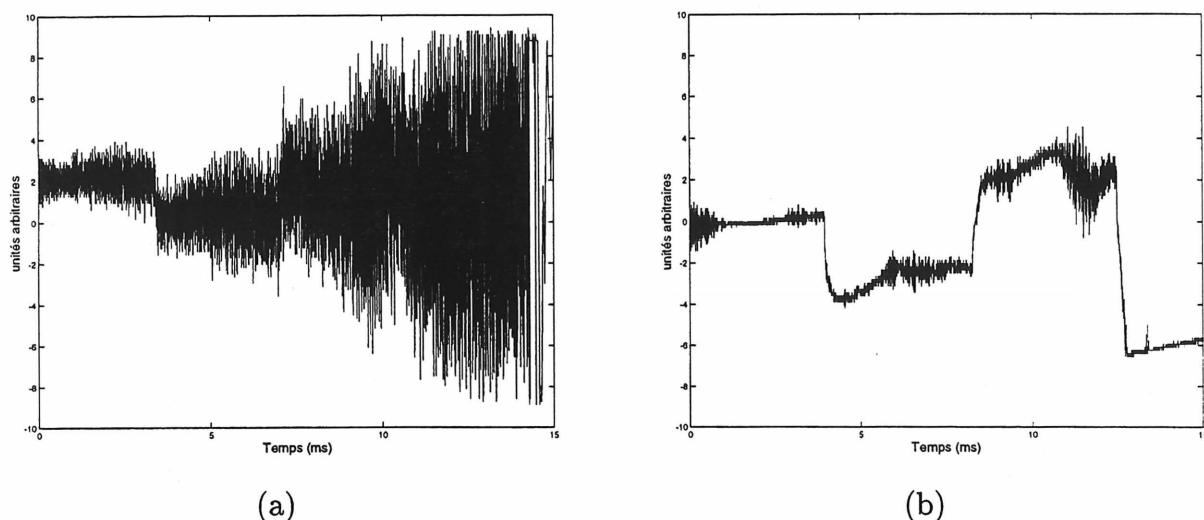


FIG. 4.1: Interférogrammes Doppler bruts obtenus lors de la propagation de l'onde dans : (a) $\text{C}_3\text{H}_8+5\text{O}_2+6\text{Ar}$ à pression initiale $p_1 = 2,66$ kPa et (b) $\text{C}_3\text{H}_8+5\text{O}_2+6\text{He}$ à $p_1 = 1,06$ kPa.

4.2 Les différents modes de propagation observés

Pour un mélange donné, quatre modes de propagation de la célérité de l'onde de détonation ont été observés en faisant varier la pression initiale p_1 ; la pression p_4 du gaz initiateur $\text{C}_2\text{H}_2+\text{O}_2$ est restée constante, égale à 8 kPa.

La figure 4.2 présente l'allure des quatre régimes de propagation pour le mélange $\text{C}_3\text{H}_8+5\text{O}_2$, en fonction de la distance depuis la membrane rompue. Par exemple, à des pressions initiales relativement élevées ($p_1 \geq 2,67$ kPa), en mélange stoechiométrique $\text{C}_3\text{H}_8+5\text{O}_2$, on a pu observer le mode le plus stable présentant une célérité moyenne constante \bar{V} dont la valeur est proche de la célérité Chapman-Jouguet (calculée grâce au code STANJAN), ceci sur toute la longueur du tube. Avec $\bar{V}/V_{CJ} = 0,99$, l'onde de détonation est auto-entretenu. La figure 4.2a) montre le mode stable pour une pression initiale $p_1 = 6,67$ kPa.

En diminuant p_1 , pour le même mélange, le second mode de propagation apparaît. L'allure de ce mode de propagation est donnée sur la figure 4.2b) pour une pression initiale $p_1 = 1,33$ kPa. Lee *et al.* (1995) l'ont également observé notamment dans $\text{C}_2\text{H}_6+3,5\text{O}_2$ à cette même pression. Par son aspect haletant, ils l'ont nommé "stuttering". Dans ce régime, la célérité montre de rapides fluctuations de 1 à 5 kHz, ayant une petite amplitude d'environ $0,1 V_{CJ}$ et une célérité moyenne de $0,9 V_{CJ}$ (ici, $V_{CJ} = 2170$ m/s). La période spatiale est

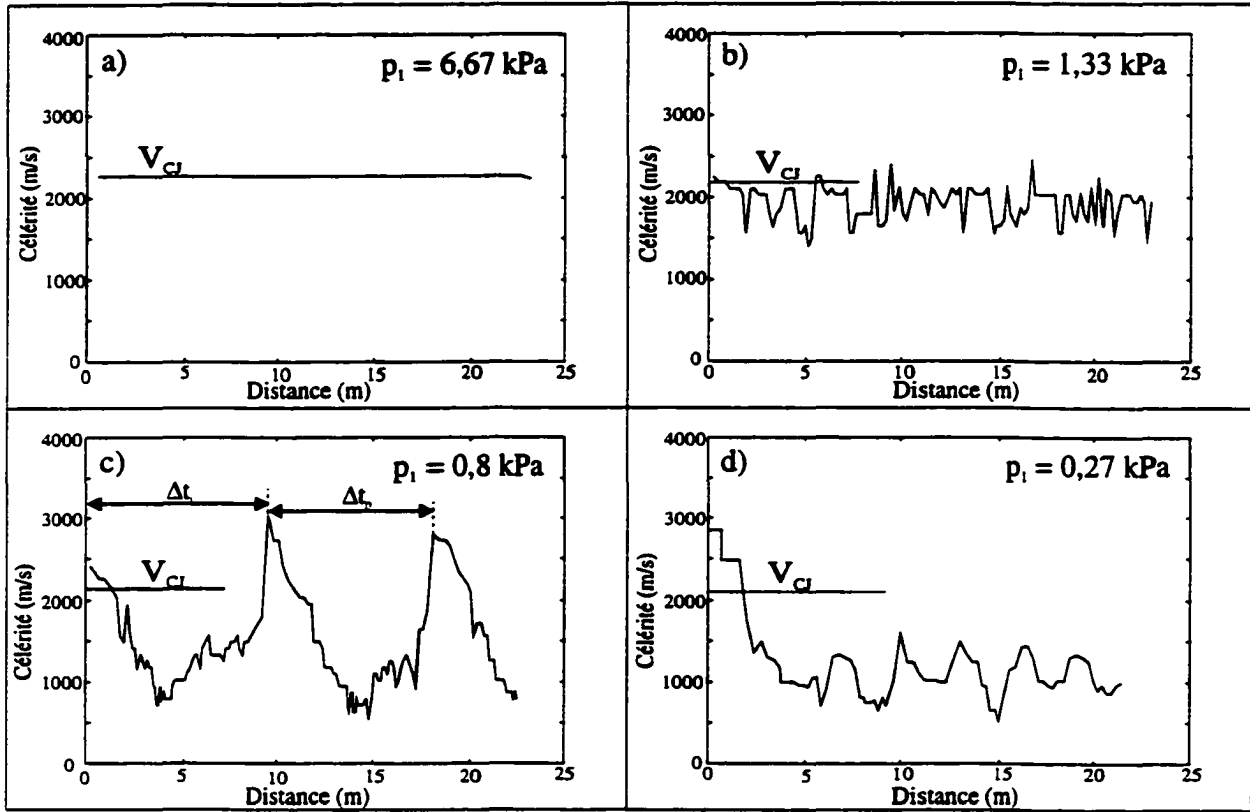


FIG. 4.2: Célérité de l'onde en fonction de la distance pour le mélange $C_3H_8+5O_2$ à différentes pressions initiales : a) $p_1=6,67$ kPa b) $p_1=1,33$ kPa c) $p_1=0,8$ kPa d) $p_1=0,27$ kPa montrant les différents modes de propagation : a) mode stable ; b) mode stuttering ; c) mode galopant ; d) flamme rapide.

d'environ 0,4 m. Pour ce mélange non dilué, la détonation "stuttering" a été observée dans un domaine de pression initiale allant inclusivement de 1,33 à 2,67 kPa. Afin d'associer ce mode de propagation à des structures de détonation connues, Ishii et Grönig (1997) ont comparé le régime "stuttering" à la détonation à spin grâce à des observations sur feuilles de suie et à des profils de célérité. En particulier, ils conclurent que, pour le mélange stoechiométrique H_2/O_2 , la détonation "stuttering" donnait des traces sur feuilles de suie équivalentes à celles d'une détonation à spin.

Pour des pressions initiales encore plus basses, le troisième mode observé (donc encore moins stable que la détonation "stuttering") présente des particularités bien définies. La figure 4.2c) montre la célérité instantanée en fonction de la distance, toujours dans le même mélange à $p_1 = 0,8$ kPa. Les caractéristiques de ce mode, appelé mode galopant, ont été énoncées au chapitre 1. Grâce à la longueur suffisante du tube T_2 , deux cycles entiers de détonation galopante peuvent être observés. Dans le cas présenté ici, la période spatiale du

cycle est d'environ 9 m ce qui correspond à une fréquence de 150 Hz. Nous pouvons également repérer de larges fluctuations, la célérité allant de $0,3 V_{CJ}$ à $1,4 V_{CJ}$ (la célérité CJ est de 2149 m/s). La célérité moyenne calculée le long du tube est de $0,6 V_{CJ}$. Pour ce mélange, le domaine de pressions initiales pour lesquelles fut observée la détonation galopante est compris entre 0,53 et 1,07 kPa. Avec un tube de longueur de 11 m environ, Lee *et al.* (1995) ne pouvaient apercevoir qu'une partie du cycle. L'observation d'une détonation galopante avec un tube relativement court ne peut donc pas être faite.

Une description approfondie du mode galopant a été réalisée par Edwards et Morgan (1977) mais dans un tube à section rectangulaire. Ils l'ont décrit comme étant représenté par un comportement cyclique de la célérité, divisé en trois phases : surpressée ($V > V_{CJ}$), normale ($V \approx V_{CJ}$) et lente ($V < V_{CJ}$). Dans la majorité des cas, le caractère surpressé a lieu au début du tube, dû à la forte énergie d'initiation de la détonation mise en jeu. Ensuite, la célérité diminue lentement jusqu'à V_{CJ} , puis décroît brutalement pour atteindre 700-800 m/s (à peu près $0,3 V_{CJ}$). Après quoi, une explosion locale située dans la zone d'induction produit une réinitiation de la détonation, traduite par un accroissement léger puis rapide de la célérité allant au-delà de V_{CJ} . Ne pouvant être maintenue, la détonation s'affaiblit, créant ainsi un autre cycle, ceci jusqu'à la fin du tube. Saint-Cloud (1972) a également décrit le mode galopant suite à ses observations dans un tube à section rectangulaire. En géométrie sphérique, Elsworth *et al.* (1984) ont trouvé que les célérités moyennes des détonations stable et galopante étaient identiques. Par conséquent, il est probable que le type de confinement est important dans l'établissement des détonations galopantes. Par contre, Vasiliev (1991) a estimé le domaine de valeurs prises par la célérité moyenne d'une onde de détonation galopante. Dans ce cas là, \bar{V} a une valeur comprise entre 0,7 et 0,85 V_{CJ} .

Enfin, pour une pression initiale encore plus basse ($p_1 < 0,53$ kPa), on observe d'après le profil de célérité l'extinction de la détonation en une flamme rapide. Les célérités moyenne et instantanée s'avèrent être inférieures à V_{CJ} ($\bar{V} \approx 0,5 V_{CJ}$). La figure 4.2d) montre un tel profil pour le mélange $C_3H_8 + 5O_2$ à $p_1 = 0,27$ kPa.

4.3 Observation du mode galopant

4.3.1 À l'aide du capteur de pression

Un capteur piézoélectrique correctement étalonné donne la valeur de la pression absolue du gaz en fonction du temps en un endroit donné. Nous avons installé sur le tube T₂ deux capteurs piézoélectriques de pression distants de 7,8 cm. Dans le cas de détonation stable ou de détonation "stuttering", le signal du capteur montre une élévation brutale de la pression correspondant au passage du front de choc suivie d'une diminution relativement progressive présentant de petites fluctuations issues de variations de pression dans la zone d'induction puis de réaction. La figure 4.3a) montre le signal correspondant à une détonation stable pour le mélange $C_3H_8+5O_2+6Ar$ à $p_1 = 4$ kPa.

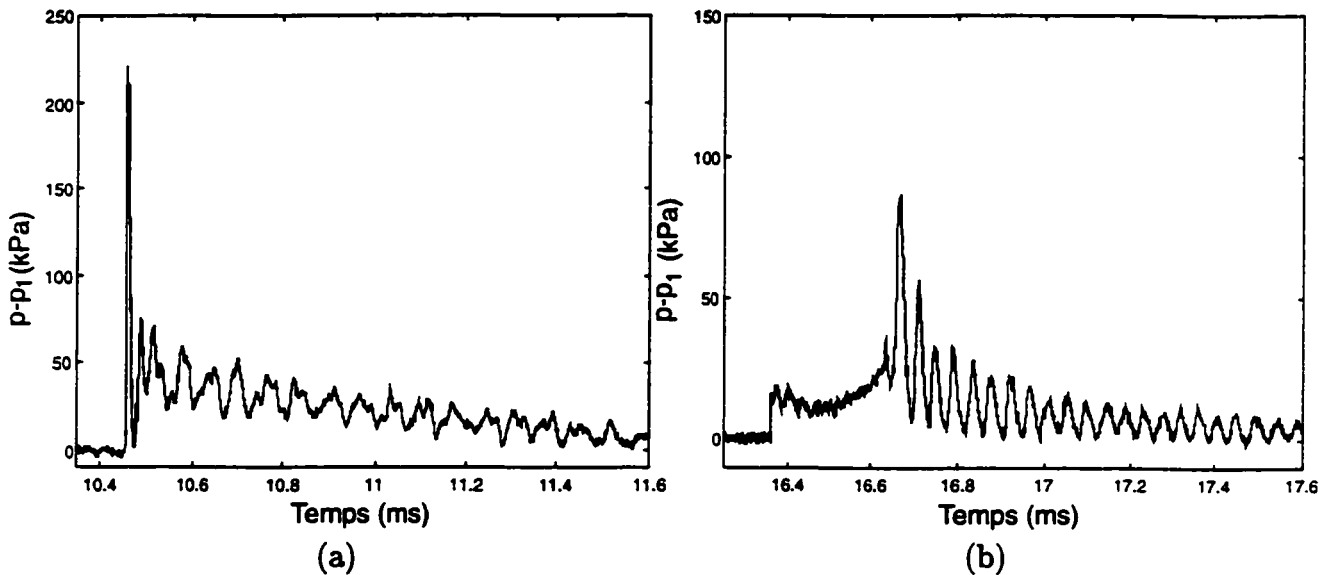


FIG. 4.3: Signaux de pression pour $C_3H_8+5O_2+6Ar$ à différentes pressions initiales : (a) $p_1 = 4$ kPa et (b) $p_1 = 1,6$ kPa correspondant à une détonation stable (a) et à un découplage choc-zone de réaction (b).

Dans le cas d'une onde de détonation galopante (figure 4.3b), il a été possible d'obtenir un signal de pression de l'onde en phase découplée pour $C_3H_8+5O_2+6Ar$ à $p_1 = 1,6$ kPa. En effet, l'allure particulière de la pression dans ce cas est caractéristique d'une onde découplée. On peut observer tout d'abord une petite élévation de pression traduisant le passage du front de choc faible (différence de pression de 20 kPa environ), puis un palier d'environ 300 μs à cette pression correspondant à la zone d'induction. Dans cette zone, nous pouvons observer que la pression reste stable au début puis augmente un peu en fin de zone d'induction mais

n'admet pas de fluctuations notables. Après ce temps d'induction, le capteur de pression perçoit une deuxième élévation de pression, beaucoup plus forte, traduisant le passage du front de combustion. Les variations de pression dans la zone de réaction sont grandes au début de la réaction et diminuent progressivement pour atteindre environ 20 kPa. Elles ont comme période $40 \mu s$ correspondant à une distance de 4 cm et une fréquence de 25 kHz. Les caractéristiques d'ondes de pression dans la zone de réaction ont également été observées par plusieurs auteurs dont Donato (1982) dans 3,3 % C_2H_4 dans l'air dans un tube de 48 mm de diamètre.

4.3.2 À l'aide de l'interférométrie micro-ondes

La réinitiation de la détonation en mode galopant peut être détectée par simple observation du signal micro-ondes. Effectivement, lorsque la détonation se réinitie après la phase de découplage, le changement de fréquence est brutal et nettement visible. Comme exemple, nous pouvons voir sur la figure 4.4 un changement brusque de fréquence traduisant une rapide réinitiation dans le mélange $C_3H_8 + 5O_2$ à $p_1 = 1,06$ kPa et qui s'accompagne également par une augmentation d'amplitude du signal.

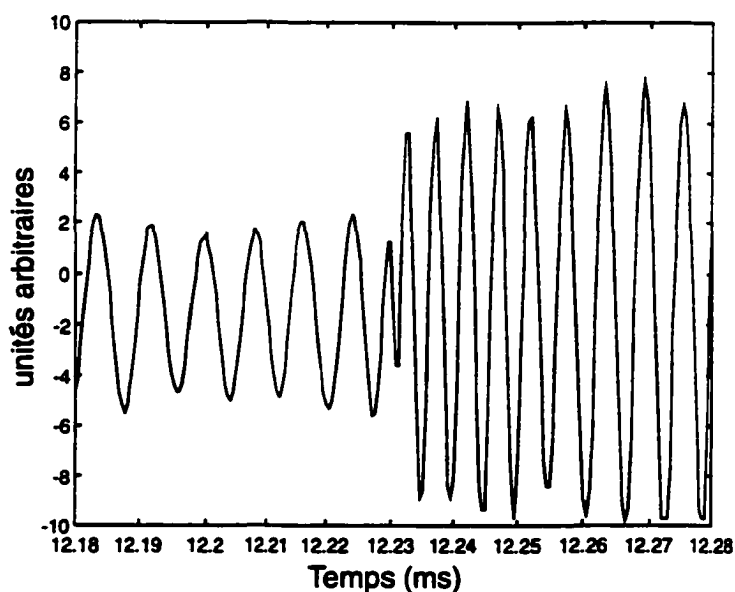


FIG. 4.4: Portion du signal micro-ondes pour $C_3H_8 + 5O_2$ à pression initiale $p_1 = 1,06$ kPa.

4.4 Influence de la pression initiale p_1 sur la célérité moyenne de détonation

Pour un même mélange, nous avons observé quatre modes de propagation possibles en faisant varier la pression initiale. Les fluctuations de célérité, petites ou grandes, influent sur la moyenne de la célérité. Nous avons vu précédemment que, pour chaque mode considéré, la célérité moyenne diminuait avec p_1 . Examinons cette dépendance de plus près.

Prenons le mélange stoechiométrique $C_3H_8+5O_2$ avec le tube T_2 , la pression du gaz initiateur étant maintenue à 8 kPa. La figure 4.5 montre la variation de la célérité moyenne en fonction de la pression initiale p_1 par rapport à la célérité Chapman-Jouguet V_{CJ} . L'interprétation

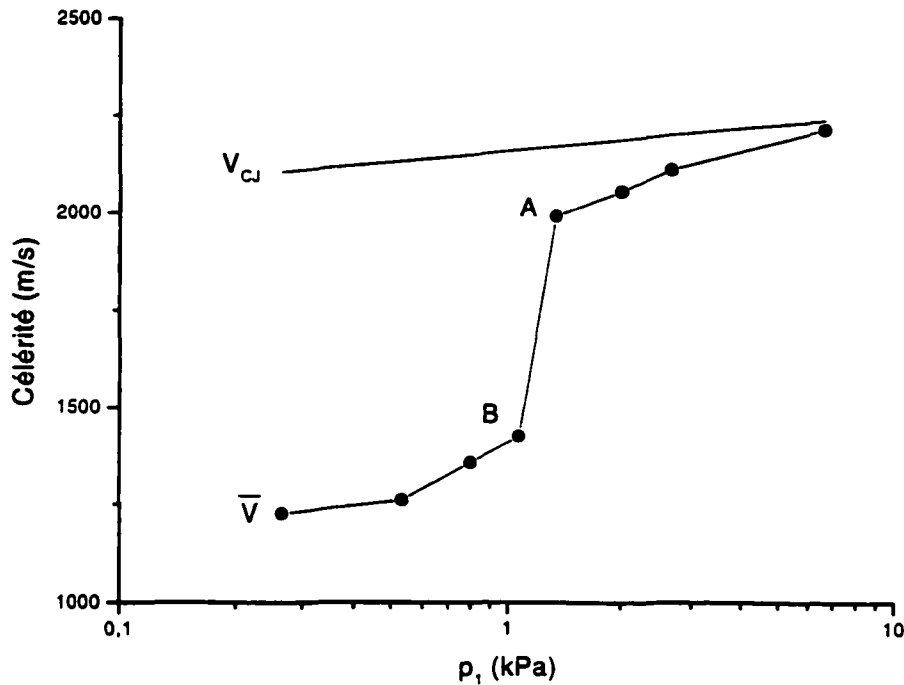


FIG. 4.5: Célérité moyenne \bar{V} de propagation de l'onde et célérité V_{CJ} dans le mélange $C_3H_8+5O_2$ en fonction de la pression initiale p_1 .

générale de ce graphe indique une nette dépendance entre la célérité moyenne \bar{V} et p_1 . Plus précisément, on observe trois pentes différentes qui permettent de diviser le graphe en trois régions : la première pente admet une valeur faible de l'ordre de 37, lorsque $p_1 \geq p_A$. Lorsque la détonation est loin des limites de détonabilité, sa célérité est proche de V_{CJ} . Une diminution

de la pression initiale vers p_A conduit à l'apparition de petites fluctuations de célérité donnant le mode stuttering où \bar{V} décroît jusqu'à $0,9 V_{CJ}$. Plus p_1 diminue, plus les fluctuations de célérité croissent et à $p_1 = p_B$, la célérité moyenne \bar{V} chute brutalement correspondant à l'apparition du mode galopant. A $p_1 = p_B$, \bar{V} est de $0,66 V_{CJ}$ et la pente entre A et B est de 2110. La différence entre p_B et p_A étant de $0,27$ kPa, on voit que l'établissement du mode galopant n'est pas progressif mais assez brutal. Une troisième pente est à noter pour $p_1 < p_B$ qui est de 262, qui se rapproche de la première, indiquant une diminution progressive de \bar{V} lorsque p_1 diminue jusqu'à l'apparition du mode d'extinction de la détonation où $\bar{V} \simeq 0,5 V_{CJ}$ à $p_1 = 0,27$ kPa. La diminution brutale de \bar{V} entre p_A et p_B est une caractéristique du mode galopant. Pour tous les mélanges étudiés où une détonation galopante a été observée, nous notons ce même phénomène. Parallèlement, nous verrons par la suite que les mélanges pour lesquels aucune diminution brutale de la célérité moyenne n'a été détectée, ne présentent pas de caractère galopant.

4.5 Effets de la dilution et de la nature du diluant sur les modes de propagation

Tout comme pour le mélange pur $C_3H_8+5O_2$, il a été possible de noter l'apparition du mode galopant par l'allure de la courbe $V = f(p_1)$ dans le cas des mélanges dilués. La figure 4.6 montre la célérité moyenne \bar{V} en fonction de la pression initiale p_1 pour tous les mélanges $C_3H_8+5O_2+xX$, avec $X=Ar, He$ ou N_2 et x variant entre 6 et 14.

Dans le cas des mélanges dilués avec l'argon ($x = 6, 9$ et 14), l'apparition du mode galopant est observée à $p_1 = 1,6$ kPa pour $x = 6$ (dilution à 50%) et à $p_1 = 1,73$ kPa pour $x = 9$ (dilution à 60%)(Figure 4.6a). Dans ces deux cas, $\bar{V} \approx 0,65 V_{CJ}$, ce qui est conforme aux caractéristiques des détonations galopantes énoncées précédemment. Lorsque la dilution est poussée à 70% d'argon ($x = 14$), nous n'observons pas, ni d'après l'évolution de la célérité instantanée le long du tube, ni d'après la célérité moyenne obtenue par les photodiodes, de détonations galopantes. En effet, il n'y a pas de changement brutal de pente sur la figure 4.6a pour 70% d'argon. On aurait pu émettre l'hypothèse que des expériences à des pressions initiales plus basses que $2,13$ kPa auraient montré une détonation galopante. L'observation de la figure 4.7 montrant la courbe de la célérité instantanée en fonction de la distance à $p_1 = 2,13$ kPa pour ce mélange indique qu'une réinitiation est plus qu'improbable ; avec $\bar{V} = 0,63 V_{CJ}$, l'aspect de la courbe est similaire à celui du mode de propagation de flamme

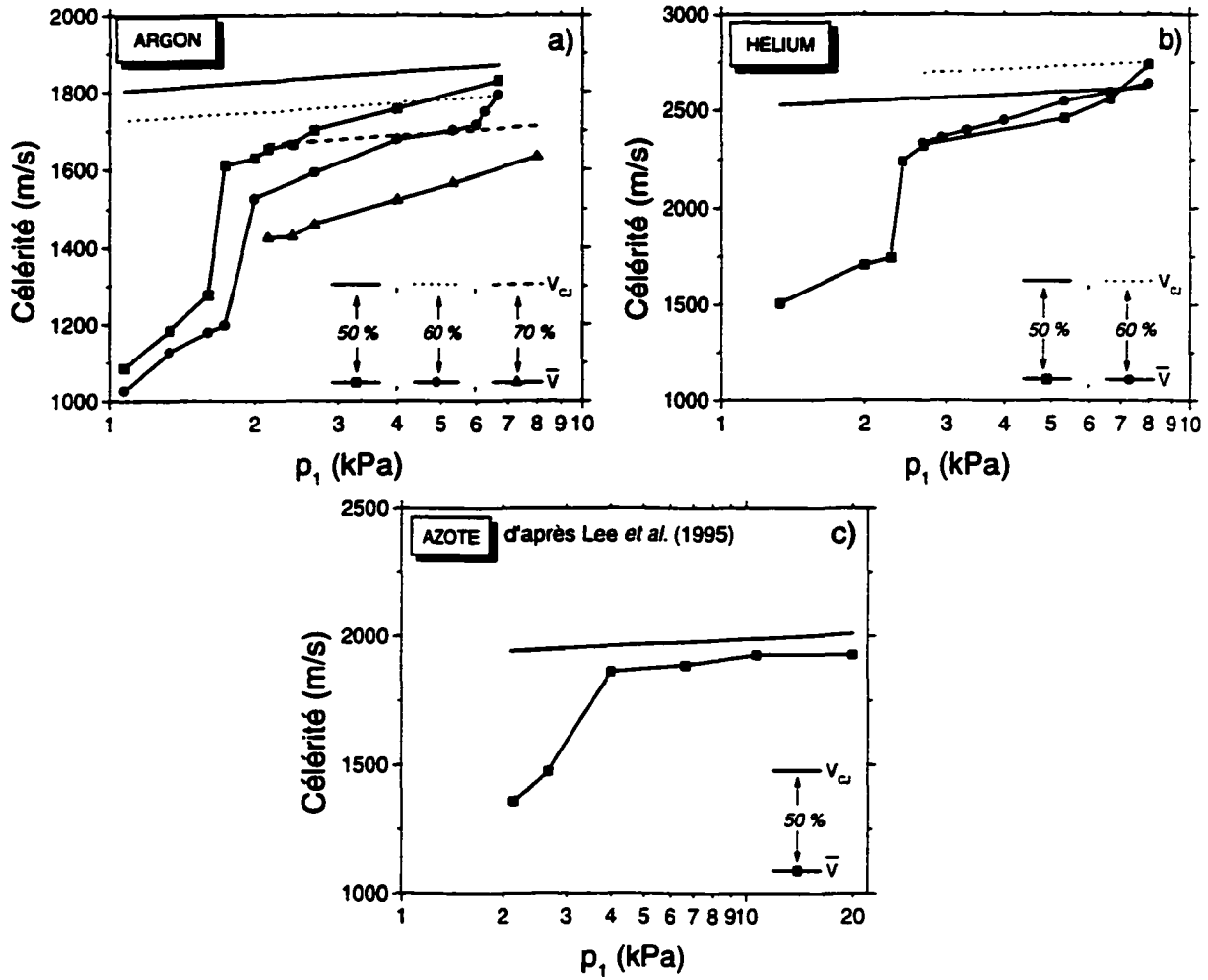


FIG. 4.6: Célérités moyennes \bar{V} de propagation de l'onde et célérités V_{CJ} dans le mélange $C_3H_8+5O_2$ dilué par : (a) Ar, (b) He, (c) N_2 en fonction de la pression initiale p_1 .

rapide ou extinction et le temps du découplage est trop long pour qu'il y ait réinitiation.

La figure 4.8 montre la célérité moyenne dans le même mélange $C_3H_8+5O_2+6Ar$ (dilué à 50% d'argon) en fonction de la pression initiale p_1 dans les tubes T_1 et T_2 . Le mode galopant n'a pas pu être observé dans le tube T_1 long de 11 m. À $p_1 = 1,6$ kPa, dans T_1 , $\bar{V} = 0,9 V_{CJ}$ alors que dans T_2 , $\bar{V} = 0,7 V_{CJ}$ à cette même pression et le mode est galopant. Donc, le tube de détonation doit être suffisamment long afin d'observer au moins un cycle complet quand la dilution devient importante. La longueur du tube T_2 pourrait être mise en cause dans le mélange dilué à 70% d'argon où l'on n'observe pas de détonation galopante. Cependant, la figure 4.7 montre une décroissance de la célérité juste après l'initiation et une célérité stable tout le long du tube. À basse pression initiale, le signal Doppler accuse une

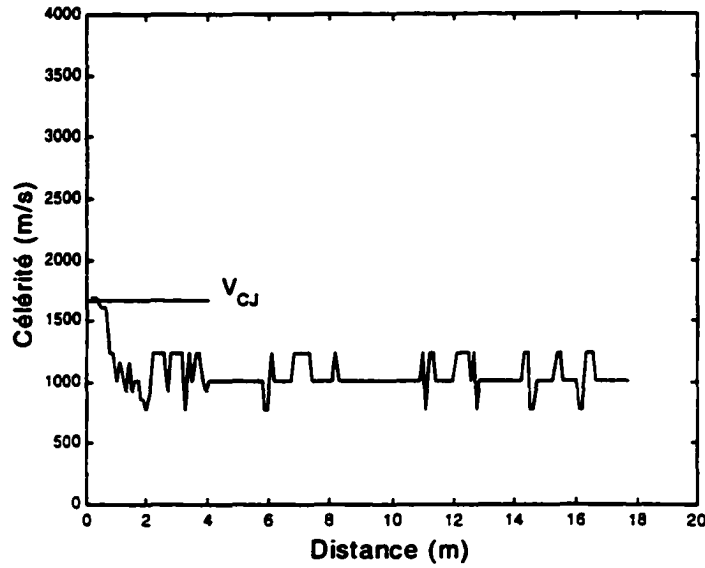


FIG. 4.7: Célérité de propagation de l'onde dans $C_3H_8+5O_2+14Ar$ en fonction de la distance à pression initiale $p_1 = 2, 13$ kPa.

diminution notable de son intensité à la fin du tube ce qui empêche d'obtenir des données de célérité dans la dernière section du tube.

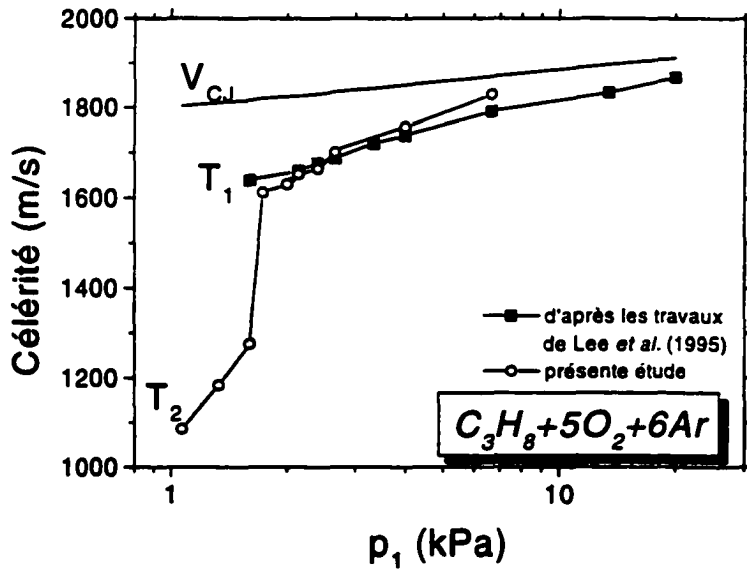


FIG. 4.8: Célérité moyenne de propagation de l'onde dans $C_3H_8+5O_2+6Ar$ en fonction de la pression initiale p_1 dans les tubes T_1 et T_2 .

La figure 4.6b) donne $\bar{V} = f(p_1)$ pour les mélanges dilués à l'hélium dans le tube T_2 ($x = 6$

et $x = 9$). A 50% He dans $C_3H_8+5O_2$ ($x = 6$), le mode galopant apparaît à $p_1 = 2,26$ kPa avec $\bar{V} = 0,68 V_{CJ}$. À 60% d'hélium ($x = 9$), il n'a pas été détecté de détonation galopante et la figure 4.6b) dépourvue de changement de pente le confirme.

Deux dilutions par l'azote ont été réalisées dans le tube T_1 , à 50% ($x = 6$) et à 62,5% ($x = 10$). Le mélange $C_3H_8+5O_2+10N_2$ est apparu trop dilué pour permettre l'exploitation du signal micro-ondes, même à haute pression initiale. L'autre mélange à 50% d'azote a permis d'observer une détonation galopante à $p_1 = 2,66$ kPa où $\bar{V} = 0,75 V_{CJ}$ (figure 4.6c). À cette pression, $V_{CJ} = 1944$ m/s. La figure 4.6c) donne $\bar{V} = f(p_1)$ pour ce seul mélange dilué à l'azote et le changement de pente apparaît à la pression citée ci-dessus. Manson *et al.* (1963), Edwards *et al.* (1974) et Edwards et Morgan (1977) ont étudié le mélange propane/oxygène/azote pour observer des ondes de détonation galopantes. Ces dernières sont apparues dans le mélange $C_3H_8+5O_2+76,5\%N_2$ à une pression initiale de $p_1 = 46,65$ kPa dans un tube de section 23×10 mm² sur 30 m de long pour les équipes de Edwards. De sont côté, Morgan (1976) a observé des détonations galopantes dans $C_3H_8+5O_2+10N_2$ et $C_3H_8+5O_2+8N_2$ à des pressions initiales de 22,66 kPa et 13,33 kPa respectivement.

Un dernier mélange impliquant le mélange propane/oxygène stoechiométrique dilué à 50% par à la fois l'argon et l'hélium donne le résultat présenté sur la figure 4.9. On pourra ainsi faire une comparaison entre tous les mélanges dilués à 50%.

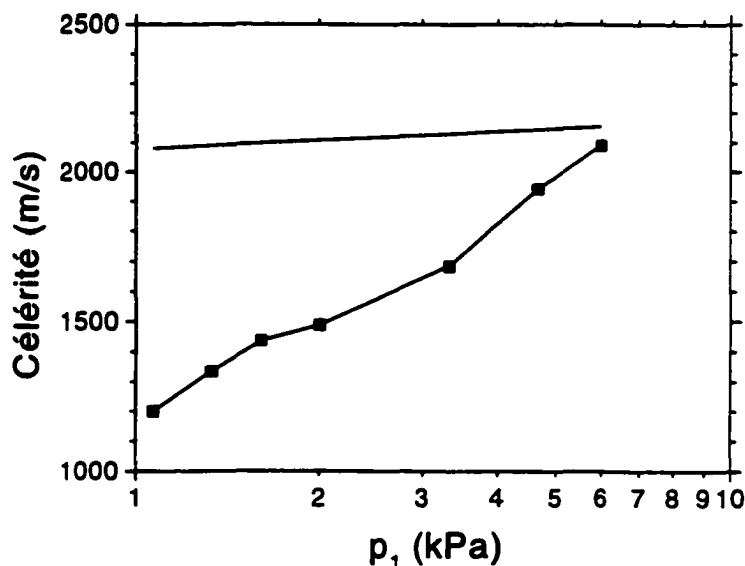


FIG. 4.9: Célérité moyenne de $C_3H_8+5O_2+3Ar+3,17He$ en fonction de la pression initiale p_1 dans le tube T_2 .

Cette figure présente un changement de pente mais pas aussi brutal que pour les mélanges précédents présentant une détonation galopante. Néanmoins, on a pu observer une détonation galopante pour ce mélange entre 1,33 kPa et 1,73 kPa. L'absence de points supplémentaires entre $p_1 = 2$ kPa et $p_1 = 3,33$ kPa est en grande partie responsable de l'aspect progressif de la diminution de la célérité moyenne de l'onde de combustion. On peut remarquer que la pression initiale à laquelle la détonation galopante apparaît (1,73 kPa) se situe entre celle correspondant au mélange dilué à 50% d'argon (1,6 kPa) et celle correspondant au mélange dilué à 50% d'hélium (2,26 kPa). Malgré la proportion quasi égale dans le mélange combustible/comburant d'argon et d'hélium, il est à noter que la pression d'apparition de la détonation galopante est plus proche de celle correspondant au mélange dilué à 50% d'argon que celle du mélange dilué à 50% d'hélium. L'argon serait donc un diluant prédominant sur l'hélium dans un tel mélange.

On peut conclure plus généralement que dans un tube de 38 mm de diamètre, les détonations galopantes ne sont pas présentes dans le mélange $C_3H_8 + 5O_2$ dilué à 70% d'argon ou plus, ou bien à 60% d'hélium ou plus.

Ces résultats sont résumés dans la figure 4.10 ($p_1 = f(\% \text{dilution})$) qui montre les frontières des quatre modes de propagation pour les dilutions par Ar et par He. Pour une dilution donnée, inférieure à 50%, on remarque la présence des quatre modes lorsqu'on augmente progressivement la pression initiale p_1 . C'est ainsi qu'on observe successivement le mode d'extinction, galopant, stuttering et stable (détonation CJ). On peut noter également que le mode galopant n'existe que dans un domaine restreint et étroit de pressions initiales et délimité par une dilution maximale. De ce graphe, nous pouvons estimer la limite d'existence des détonations galopantes dans le mélange stoechiométrique propane/oxygène : dilué à l'argon, elle est située entre 60 et 70% et, à l'hélium, elle est entre 50 et 60%. Passée cette limite, les trois autres modes de propagation sont observés.

Les différents mélanges peuvent également être comparés en termes de \bar{V}/V_{CJ} . Le tableau 4.3 montre une comparaison directe des mélanges dilués à 50 et 60 mol% en argon et en hélium ainsi que le mélange dilué à 50% en proportion égale en argon et en hélium, ceci pour tous les régimes, en fonction de la pression initiale.

On peut voir que les célérités moyennes de chaque régime sont relativement similaires. Les limites de pression, pour un même régime, sont supérieures pour les dilutions par l'hélium par rapport aux mélanges dilués par l'argon. Cette observation sera discutée après la présentation

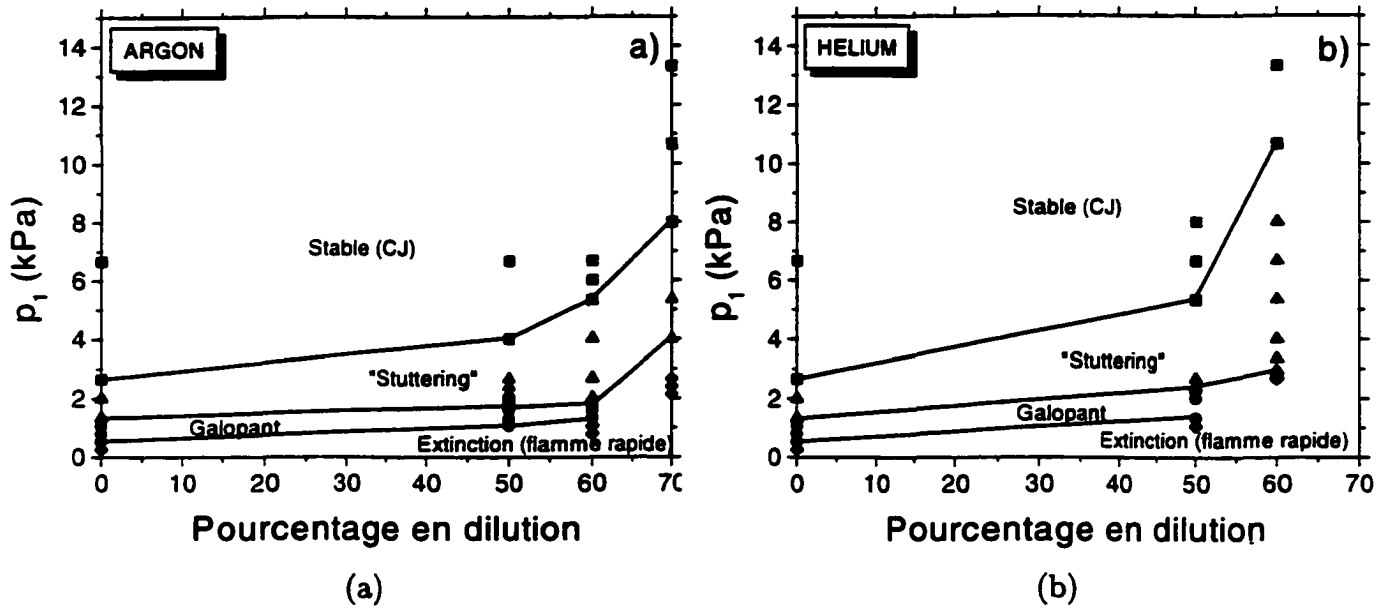


FIG. 4.10: Modes de propagation de la détonation dans les mélanges $C_3H_8+5O_2+xX$ ($X=Ar, He$) en fonction de la pression initiale p_1 et du pourcentage de dilution en Ar et en He.

p_1 (kPa)	\bar{V} (50 %)			\bar{V} (60 %)		\bar{V} (24,6 %Ar +26 %He)
	Ar	He	N ₂	Ar	He	
10,7					0,98, sta	
8			0,97, stu		0,96, stu	
6,67	0,97, sta	0,98, sta	0,95, stu		0,94, stu	
6				0,97, sta		0,97, sta
5,33		0,95, sta			0,93, stu	
4,66						0,9, stu
4	0,95, sta		0,95, stu	0,95, stu	0,9, stu	
2,67	0,92, stu	0,9, stu	0,75, gal	0,9, stu	0,87, ext	
2		0,67, gal				0,70, stu
1,73				0,68, gal		0,68, gal
1,33	0,65, gal	0,56, gal		0,64, gal		0,64, gal
1,06				0,57, ext		0,57, ext

TAB. 4.3: Célérités moyennes normalisées de l'onde de détonation (\bar{V}/V_{CJ}) pour le mélange $C_3H_8+5O_2$, dilué par l'argon, par l'hélium (25, 50 et 60 mol%) et par l'azote (50 %) en fonction de la pression initiale p_1 et mode de propagation observé (sta=stable, stu=stuttering, gal=galopante et ext=extinction). Les résultats pour le mélange dilué par l'azote sont issus de Lee *et al.* (1995).

des résultats obtenus.

4.6 Effets de la dilution sur le mode galopant

Les caractéristiques des détonations galopantes, telles que le comportement cyclique de la célérité (impliquant par conséquent une période Δt_p) ou les valeurs extrema V_{max} et V_{min} de la célérité du front de combustion ou bien encore le temps adimensionnalisé par rapport à la période Δt_p durant lequel la célérité V est supérieure à V_{CJ} (figure 4.11), peuvent varier d'un diluant à un autre ou d'une dilution à une autre. Pour chaque onde de détonation galopante,

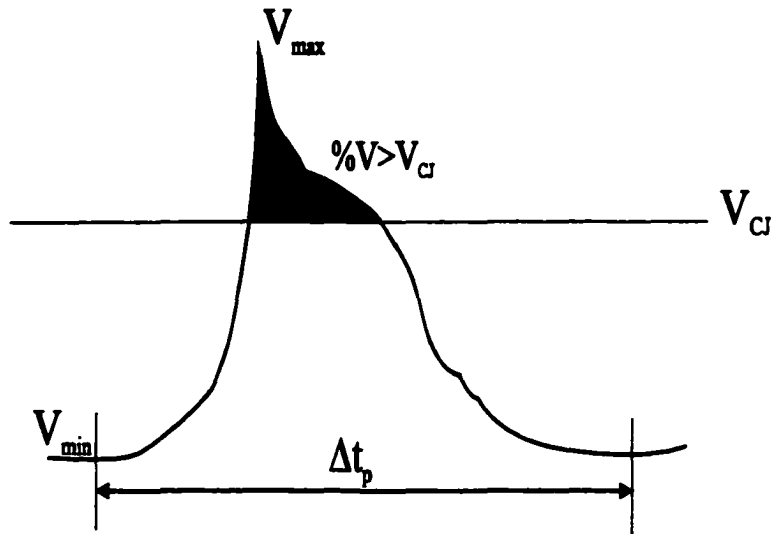


FIG. 4.11: Schéma général d'une onde de détonation galopante.

nous avons mesuré ou calculé ces données dans le cas des mélanges galopants dans le tube T₂ (C₃H₈+5O₂, C₃H₈+5O₂+6Ar, C₃H₈+5O₂+9Ar, C₃H₈+5O₂+6He et C₃H₈+5O₂+6N₂). Les résultats sont représentés sur la figure 4.12.

Il ressort des différents graphes de la figure 4.12 qu'il n'y a pas d'orientation bien définie pour chaque diluant ou chaque dilution. Néanmoins, quelques points sont à constater :

- de la figure 4.12a représentant la période de l'onde galopante en fonction de la pression initiale p_1 pour tous les mélanges galopants, on peut noter globalement que les dilutions par l'argon donnent en général des périodes plus grandes que les autres diluants (hélium, azote ou mélange pur non dilué). Les résultats pour le mélange non dilué (carrés noirs) montrent que la période diminue avec la pression initiale, de même que le mélange dilué à 50 mol% d'argon (triangles pointant vers le haut).
- de la figure 4.12b donnant les célérités maximale et minimale adimensionnalisées par

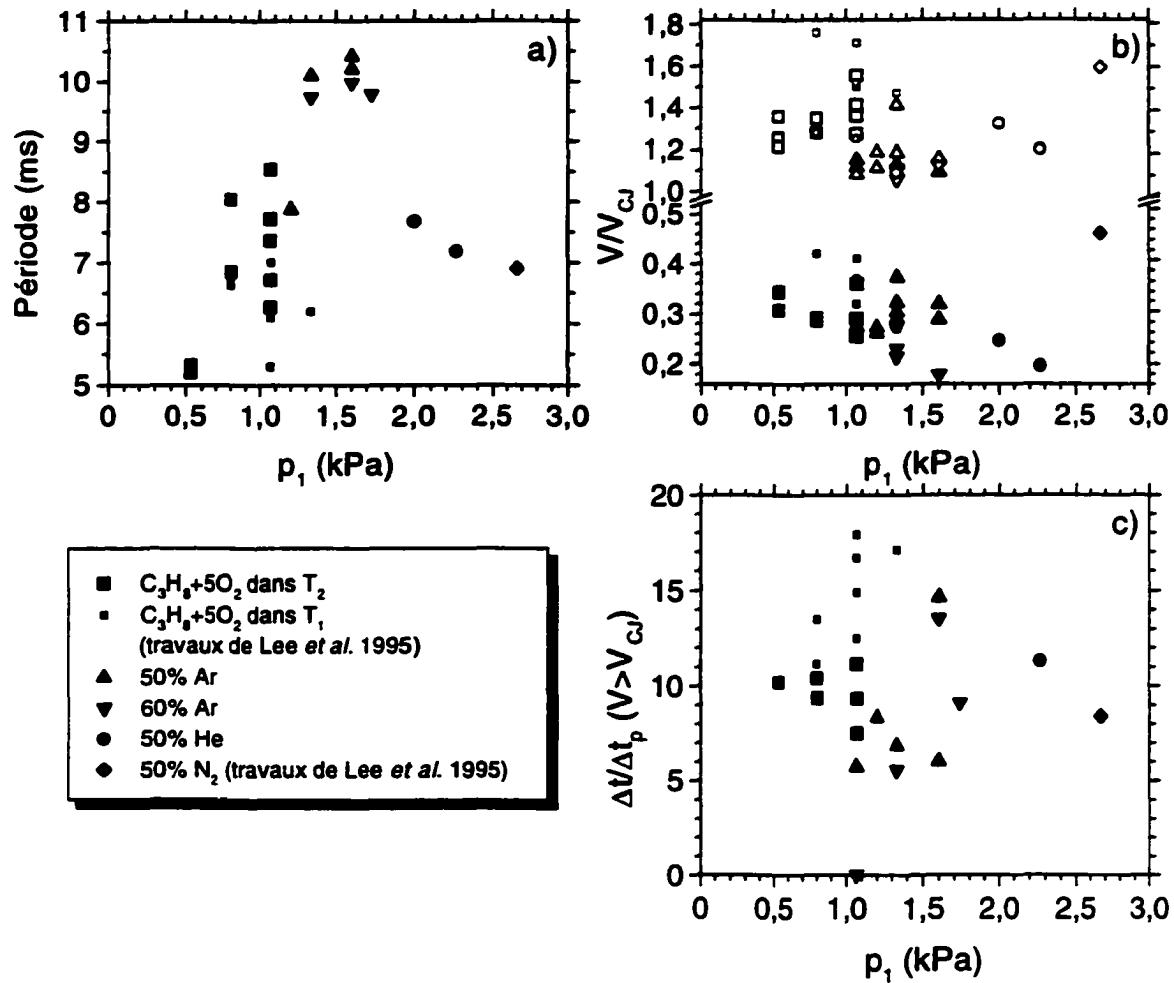


FIG. 4.12: Caractéristiques de l'onde de détonation galopante en fonction de la pression initiale p_1 pour les mélanges dilués ou non par l'argon, par l'hélium ou par l'azote : a) période de l'onde galopante. b) extrema (symboles ouverts pour maxima et symboles pleins pour minima) de célérité normalisée. c) pourcentage de la période où $V > V_{CJ}$.

rapport à V_{CJ} , il semble que les maxima de tous les mélanges, à toutes les pressions initiales, atteignent en célérité un domaine compris entre 1,1 et 1,78 V_{CJ} . Les minima, quant à eux, sont compris entre 0,18 et 0,46 V_{CJ} . La célérité de propagation de l'onde dans le mélange dilué par l'azote admet des valeurs maximale et minimale supérieures à celles des autres mélanges (valeurs obtenues des travaux de Lee *et al.* 1995).

- de la figure 4.12c montrant le temps Δt durant lequel la célérité V est supérieure à V_{CJ} (sur une période Δt_p), il ne ressort pas de dépendance avec la pression initiale ou avec la dilution. Les valeurs correspondant au mélange pur dans le tube T_1 (issues des travaux de Lee *et al.* 1995) apparaissent néanmoins plus élevées que les mêmes valeurs dans le tube T_2 . Le fait de trouver deux séries de valeurs différentes pour le

même mélange et le même tube peut avoir une explication. En effet, la mesure de la période Δt_p dans les données issues du tube T₁ (d'après Lee *et al.* 1995) a été estimée car un cycle complet ne pouvait pas être observé, donc les valeurs de Δt_p ont pu être surévaluées. De plus, notons les valeurs basses de pourcentage issues de ce graphe, ceci quelque soit le mélange étudié. Celles-ci montrent l'aspect instable de la réinitiation de la détonation qui ne peut être maintenue.

4.7 Effets de la pression du gaz initiateur sur le mode galopant

A une pression initiale p_1 donnée correspondant à une détonation galopante de $C_3H_8 + 5O_2$ dans le tube T₂ (par exemple $p_1 = 1,07$ kPa), on a fait varier la pression du gaz initiateur p_4 pour étudier l'influence de la force d'initiation sur le mode de propagation galopant.

En faisant varier la pression p_4 de 4 à 15 kPa, nous avons mesuré à chaque tir le temps Δt_i (voir figure 4.2c) entre l'initiation (rupture de la membrane) et le premier pic de réinitiation de l'onde ($V = V_{max}$). Les résultats sont portés sur la figure 4.13a où $\Delta t_i = f(p_4)$. Malgré la dispersion des points, une corrélation linéaire permet d'observer un accroissement général de Δt_i quand p_4 augmente : Δt_i varie de 3,8 à 8,8 ms en augmentant p_4 de 11 kPa. Il est intéressant de noter l'écart de 5 ms représentant un quart du temps total d'enregistrement. Il est donc possible de retarder l'apparition de la détonation galopante en augmentant la force d'initiation de cette détonation.

Maintenant, si l'on s'attarde sur l'effet de l'augmentation de la pression p_4 sur la période Δt_p du cycle galopant (voir figure 4.2c), on peut s'apercevoir que la période du cycle reste à peu près constante lorsque p_4 augmente (figure 4.13b). On peut de même conclure que l'amplitude de l'onde de détonation galopante et la célérité moyenne ne sont pas influencées par la variation de la pression du gaz initiateur p_4 . Il semble par conséquent qu'il n'y ait peu d'influence des conditions initiales sur le comportement de l'onde galopante et que l'onde de détonation "oublie" ses conditions d'initiation et que ses caractéristiques ne dépendent que du mélange considéré, des conditions initiales et du type de confinement.

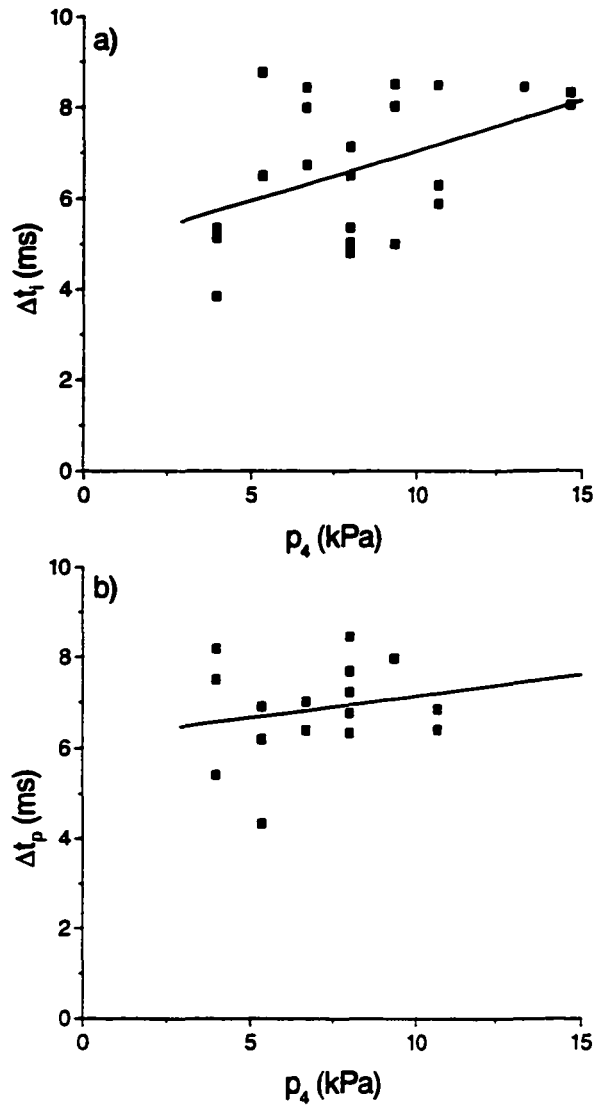


FIG. 4.13: Effet de la pression du gaz initiateur p_4 sur : a) le temps Δt_i séparant l'initiation et le premier pic de réinitiation, b) la période Δt_p de l'onde galopante, dans le mélange $C_3H_8/5O_2$ à pression initiale $p_1 = 1,07$ kPa.

4.8 Évaluation de la longueur d'induction

L'appareillage du tube T_2 a permis de déterminer la longueur de la zone d'induction Δ en un endroit du tube, à 18,49 m en aval de la membrane. À cet endroit, un capteur de pression et une photodiode ont été installés. Ainsi, on a pu estimer le temps séparant le passage du front de choc du passage de la zone de réaction (combustion).

La figure 4.14 présente l'évolution de la longueur de la zone d'induction Δ en fonction de la pression initiale p_1 dans le mélange $C_3H_8/5O_2$ dilué à 50 et 60 mol% d'argon. Les valeurs de Δ pour les deux dilutions sont relativement similaires.

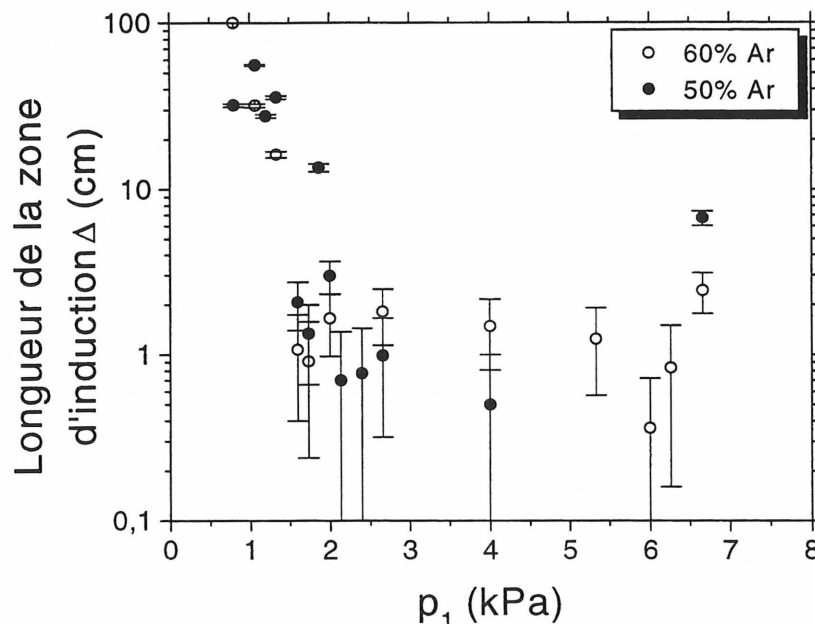


FIG. 4.14: Évolution de la longueur de la zone d'induction en fonction de la pression initiale p_1 pour $C_3H_8/5O_2$ dilué à 50 et 60% d'argon.

Les temps de réponse du capteur de pression ($1 \mu s$) et de la photodiode ($10 \mu s$) ne nous permettent pas d'obtenir à forte célérité (donc à forte pression initiale) des valeurs précises de Δ . Néanmoins, nous constatons qu'à "forte" pression initiale ($p_1 \geq 2$ kPa), Δ oscille autour du centimètre pour les deux dilutions : on note alors un fort couplage entre le front de choc et le front de combustion. Plus p_1 diminue en-dessous de 2 kPa, plus Δ augmente très rapidement. Ainsi, autour de 1 kPa, la longueur d'induction fluctue autour de 30 cm et l'onde de choc et la zone de réaction doivent être totalement découplées. La valeur de p_1 se situant entre 1 et 2 kPa paraît être la pression charnière puisque, d'après les expériences effectuées, les détonations deviennent galopantes pour les mélanges dilués à 50 et 60% d'argon. Effectivement, on note qu'à $p_1 = 1,6$ kPa pour la dilution à 50 mol% d'argon apparaît la détonation galopante et qu'elle apparaît à $p_1 = 1,73$ kPa pour la dilution à 60 mol% d'argon.

Il est à remarquer que Δ peut être soit petite (réinitiation de la détonation), soit grande

(découplage), suivant la valeur de la célérité de l'onde de détonation galopante à l'endroit où se trouve le couple PCB-photodiode.

4.9 Discussion des résultats obtenus

Les caractéristiques de la détonation galopante et leur dépendance particulière sur la pression initiale et la dilution sont examinés ici en termes de cinétique de réaction. En particulier, l'allure cyclique de l'onde de combustion galopante implique que la phase de réinitiation (autour du pic de célérité) admet un temps d'induction court. Dans le cas d'un temps d'induction court (environ 10^{-6} s pour une détonation CJ), la combustion est presque instantanée derrière le front de choc. Au contraire, le temps d'induction a une grande valeur pendant la phase "lente" (découplée) de l'évolution de l'onde galopante.

4.9.1 Effet de la célérité du front de choc et de la pression initiale sur la cinétique chimique

Le temps d'induction τ lors d'une combustion, obtenu pour différents mélanges impliquant le propane et l'oxygène dilués par l'argon ou par l'hélium en fonction de la pression initiale et de la célérité du front de choc, a été calculé en utilisant le logiciel CHEMKIN. La méthode de calcul pour obtenir ce temps d'induction τ est décrite dans le chapitre 3.

Pour un mélange donné à une pression initiale fixée, le temps d'induction est calculé pour différentes célérités du choc. Les résultats pour le mélange stoechiométrique propane/oxygène sont montrés sur la figure 4.15 pour quatre valeurs de pression initiale. Logiquement, on s'aperçoit que le temps d'induction est très sensible à la pression initiale et à la célérité du choc, et il augmente lorsque diminue p_1 ou la célérité du choc V_s . Le calcul n'a pas pu être réalisé pour des célérités de choc inférieures à 1000 m/s car la convergence n'a pu être obtenue. De plus, les valeurs de τ correspondant à des célérités se situant juste au-dessus de 1000 m/s ne sont pas significatives. L'effet de la diminution de la célérité du choc sur le temps d'induction souligne le découplage prenant place dans la phase lente du cycle galopant, aussi bien que l'effet de l'augmentation de la célérité du choc sur le fort couplage acquis dans la phase rapide du cycle. Pour une célérité de choc donnée, une diminution de la pression initiale

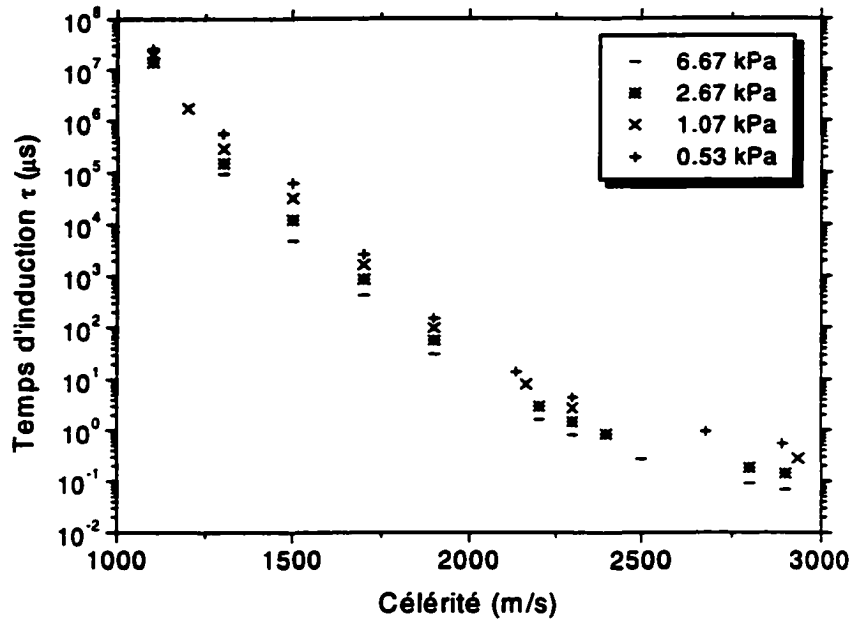


FIG. 4.15: Temps d'induction τ calculés en fonction de la célérité du front de choc V_s pour le mélange $C_3H_8+5O_2$ et pour quatre pressions initiales p_1 .

entraîne une augmentation du temps d'induction τ . Cela confirme que le mode galopant ne peut être observé qu'à des faibles pressions initiales car le découplage, nécessaire pour initier le comportement galopant, ne se produit que pour des valeurs élevées de τ .

La figure 4.16 montre l'évolution du temps d'induction pour tous les mélanges, en fonction de la pression initiale p_1 pour une célérité du choc correspondante à une détonation CJ à cette pression.

De même que précédemment, une diminution de la pression initiale fait croître le temps d'induction. Nous pouvons remarquer également que les résultats pour tous les mélanges se regroupent sur la même courbe (sauf pour le mélange dilué à l'azote), ce qui signifie que le temps d'induction n'est pas dépendant de la nature du diluant monoatomique ni de sa concentration. Puisque la célérité d'une détonation CJ de ces mélanges est aux alentours de 2000 m/s, le temps d'induction CJ pour $p_1 = 2$ kPa est environ de 3 μs , ce qui, pour les mélanges dilués à l'argon par exemple, produit une distance d'induction de 1 cm environ ; ce résultat est en accord avec les mesures de la figure 4.14. Aussi, comme la vitesse des particules derrière le choc est plus grande pour les mélanges dilués à l'hélium que pour les mélanges dilués à l'argon, en raison d'une plus grande célérité du son, les mélanges dilués à l'hélium

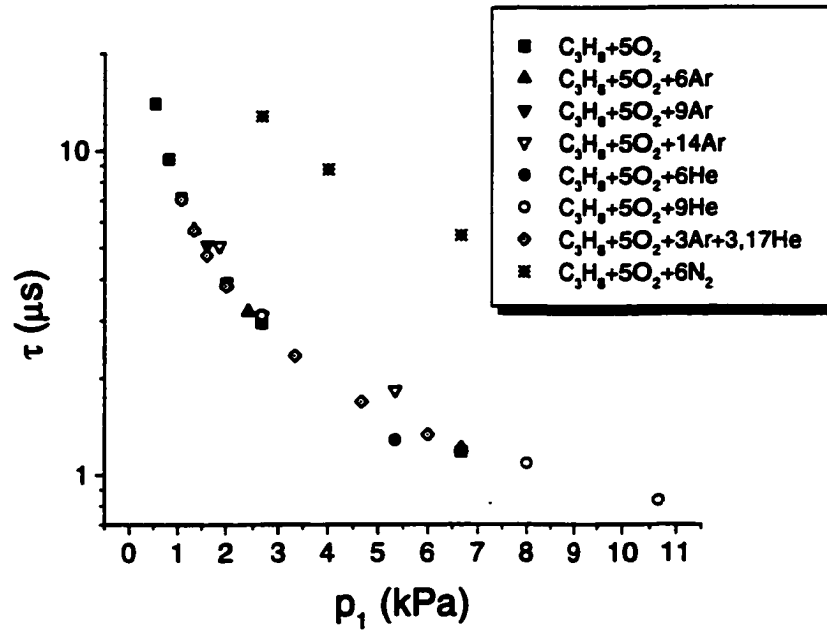


FIG. 4.16: Temps d'induction calculés en fonction de la pression initiale p_1 pour tous les mélanges à la célérité CJ théorique.

ont donc, pour un temps d'induction similaire, une plus grande distance d'induction. Ceci est en accord qualitatif avec la dépendance observée par Desbordes *et al.* (1993) des tailles de cellules de détonation sur la dilution pour le mélange C_2H_2/O_2 et par Kumar (1990) pour le mélange H_2/O_2 . À une même dilution, ces mélanges produisent des cellules plus grandes avec l'hélium qu'avec l'argon. Comme le temps d'induction croît rapidement lorsque la pression initiale diminue pour tous les mélanges, ceci n'explique pas, cependant, pourquoi quelques mélanges ne présentent pas de comportement cyclique.

Le mélange dilué à l'azote, pour lequel on a observé expérimentalement une onde de détonation galopante, présente des temps d'induction supérieurs aux autres temps d'induction, ceci pour une pression initiale donnée. Pour une dilution identique, on peut dire que l'ajout d'azote dans le mélange stoechiométrique $C_3H_8+5O_2$ retarde le processus de combustion dans la détonation. L'azote n'est pas un diluant inerte et participe aux réactions élémentaires trimoléculaires du mécanisme de combustion du propane.

4.9.2 Effet de la température derrière le choc sur la cinétique

On peut faire une étude cinétique d'une réaction chimique derrière un front de choc en observant quantitativement l'évolution des temps d'auto-inflammation en fonction de la célérité de ce front de choc. Une autre façon possible d'étudier le comportement cinétique d'une combustion est d'examiner l'effet de la température derrière le choc sur le temps d'induction. Puisque la température initiale des mélanges est la température ambiante, la température derrière le choc T_2 est un paramètre pratique pour quantifier les effets de la célérité du front de choc V_s et de la dilution sur les temps d'induction.

En supposant une vitesse de réaction de type Arrhénius, le temps d'induction τ , calculé par CHEMKIN, est exprimé en utilisant la relation générale :

$$\tau = K[C_3H_8]^a[O_2]^b[diluant]^c \exp(E_a/RT_2) \quad (4.1)$$

où les constantes K , a , b , c et l'énergie d'activation E_a doivent être déterminées, $[]$ est la concentration molaire du constituant du mélange considéré (mol/cm^3) et R est la constante des gaz parfaits.

Pour chaque mélange dilué par l'argon, le temps d'induction est calculé à chaque pression initiale p_1 , en fonction de V_s . Toutes ces données (fraction molaire de chaque composé, pression p_2 et température T_2 derrière le choc et temps d'induction τ) sont rentrées dans un programme élaboré à Orléans qui permet, en proposant la relation d'Arrhénius (Eq. 4.1), d'obtenir les constantes K , a , b , c et l'énergie d'activation E_a par corrélation. En particulier, la figure 4.17 montre la courbe du temps d'induction normalisé Y pour les mélanges dilués par l'argon, défini comme :

$$Y = \ln \left\{ \tau / (1,8 \times 10^{-9} [C_3H_8]^{0,51} [O_2]^{-1,27} [Ar]^{0,05}) \right\} \quad (4.2)$$

en fonction de l'inverse de la température des gaz choqués ($1/T_2$), avec $K = 1,8 \cdot 10^{-9}$, $a = 0,51$, $b = -1,27$, $c = 0,05$, τ exprimé en secondes et la concentration en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$. On peut voir que les données pour tous les mélanges dilués par l'argon (50, 60 et 70 mol%) se placent toutes sur la même courbe. Cette corrélation du temps d'induction pour les mélanges stoechiométriques propane/oxygène dilués par l'argon est en accord avec les résultats de Burcat *et al.* (1971). En augmentant la dilution en argon, on diminue les concentrations en propane et en oxygène ; ce qui tend à faire croître le temps d'induction normalisé (Equ 4.2). Cependant, puisque augmenter la dilution en argon fait accroître le rapport γ des capacités

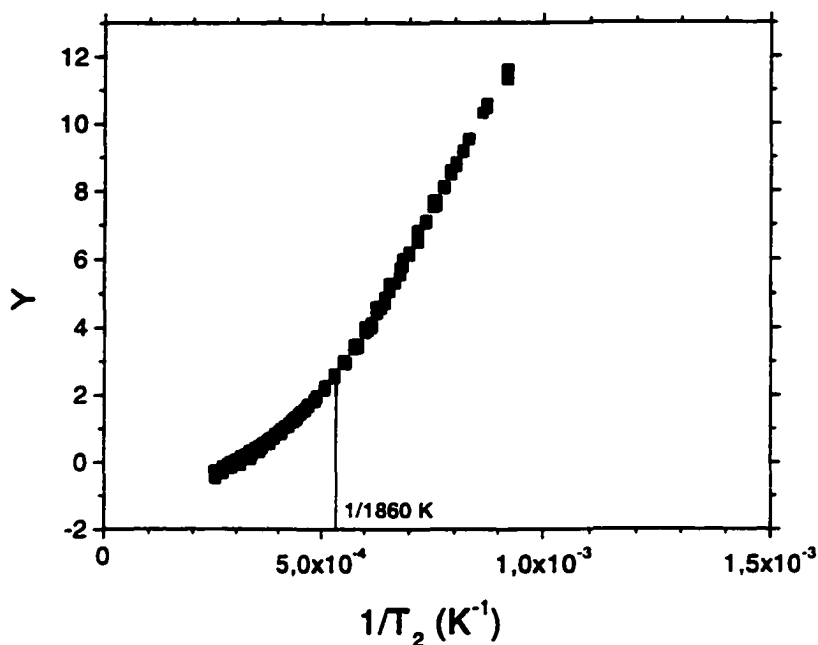


FIG. 4.17: Temps d'induction normalisé en fonction de l'inverse de la température derrière le choc T_2 pour les mélanges dilués par l'argon.

calorifiques du mélange, la température des gaz choqués augmente avec la dilution, ceci pour une célérité fixe du front de choc. Donc, de ce point de vue, le temps d'induction tend à décroître. Le résultat net est que le temps d'induction est relativement insensible à la dilution à l'argon, comme on peut le voir dans la figure 4.16 où les temps d'induction ont été calculés correspondant à une célérité de détonation CJ ; de même, on remarque que le facteur en exposant de la concentration en argon est proche de zéro ($c = 0,05$).

On peut voir sur la figure 4.17 que la pente de la courbe Y en fonction de $1/T_2$ est relativement linéaire pour les basses températures (fortes valeurs de $1/T_2$) ; grâce à elle, on peut calculer l'énergie d'activation des mélanges dilués à l'argon sur un large domaine de températures, puisque cette pente est simplement E_a/R . En fait, E_a a habituellement une unique valeur lorsque $1/T_2$ varie, correspondant à une ligne droite sur la figure 4.17. Mais sur une plus large plage de températures, la courbe normalisée n'est plus une ligne droite. Spécifiquement, lorsque la température des gaz choqués augmente au-delà de 1860 K ($1/T_2 \approx 5,37 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), la pente diminue et l'énergie d'activation est donc plus faible. Ceci indique que, lorsque la température des gaz choqués diminue, un autre mécanisme de réaction chimique apparaît, ce qui fait augmenter considérablement le temps d'induction. Westbrook et Urtiew (1982), puis Libouton (1983) ont remarqué que, à haute pression, la recombinaison

des radicaux domine le mécanisme d'oxydation par rapport à la ramification et la réaction est alors accélérée. Ils ont observé un changement de mécanisme lorsque la pression initiale varie. Malheureusement, il n'y a pas de prévision fiable possible pour l'existence du même comportement à très basse pression. Néanmoins, il apparaît dans cette présente étude qu'un autre mécanisme d'oxydation prend place à une certaine pression initiale, ce qui modifie la cinétique de la réaction.

Puisque la température derrière le choc T_2 est dépendante de la célérité du front de choc, l'apparition du mode galopant pour un mélange donné peut être examinée en observant la courbe de la figure 4.17. En particulier, il a été trouvé que le mode galopant apparaissait à $p_1 = 1,60$ kPa dans le mélange dilué à 50 mol% et à $p_1 = 1,73$ kPa dans le mélange dilué à 60 mol%. Ces deux cas correspondent respectivement à $T_2 = 1841$ K et $T_2 = 1875$ K, en supposant une célérité de détonation CJ. On peut suggérer que, peut-être, l'apparition de la détonation galopante peut être reliée au coude de changement de pente dans la courbe de la figure 4.17, donc qu'une température des gaz choqués d'environ 1860 K ou inférieure est nécessaire pour passer à un mécanisme de réaction plus lent avec une énergie d'activation plus élevée. Cela expliquerait alors le mode galopant dans certains mélanges dilués à l'argon. Pour le mélange dilué à 70 mol% d'argon où il n'a pas été observé de détonation galopante, la température des gaz choqués, même pour le mode le plus bas (extinction ou déflagration), est plus grande que 1860 K : en effet, à $p_1 = 1,87$ kPa, $T_2 = 1907$ K pour $V_{CJ} = 1662$ m/s, ce qui signifie que sous certaines conditions il peut ne pas y avoir de changement de mécanisme de réaction rendant le mode galopant apparent.

Cependant, puisque le changement de pente dans la courbe représentant Y en fonction de $1/T_2$ est plutôt graduel, il est difficile de définir précisément où a lieu le changement de mécanisme de réaction, et l'incertitude augmente à l'observation du domaine de pressions initiales pour lesquelles le changement de mécanisme intervient. En particulier, pour les mélanges dilués par l'argon, on pourrait dire que ce changement de pente a lieu n'importe où entre $T_2 = 1820$ K et $T_2 = 2060$ K dans la figure 4.17. Pour la dilution par 50 mol% d'argon, le domaine de températures des gaz choqués correspond à des pressions initiales allant de 1 à 66 kPa ! Pour les dilutions à 60 et 70%, la plage de pressions devient 0,7–40 kPa et 0,4–24 kPa respectivement, quand la célérité du front de choc est celle correspondant à une détonation CJ. Ainsi, les larges plages de pressions initiales pour lesquelles ce changement de mécanisme de réaction apparaît peuvent difficilement être utilisées pour prédire quantitativement les pressions initiales de détonations galopantes pour un mélange donné.

Des corrélations similaires ont été obtenues pour le mélange non dilué $C_3H_8+5O_2$ et les mélanges dilués par l'hélium sur une large plage de températures de gaz choqués T_2 , et le résultat de ces corrélations est présenté sur la figure 4.18. L'expression du temps d'induction

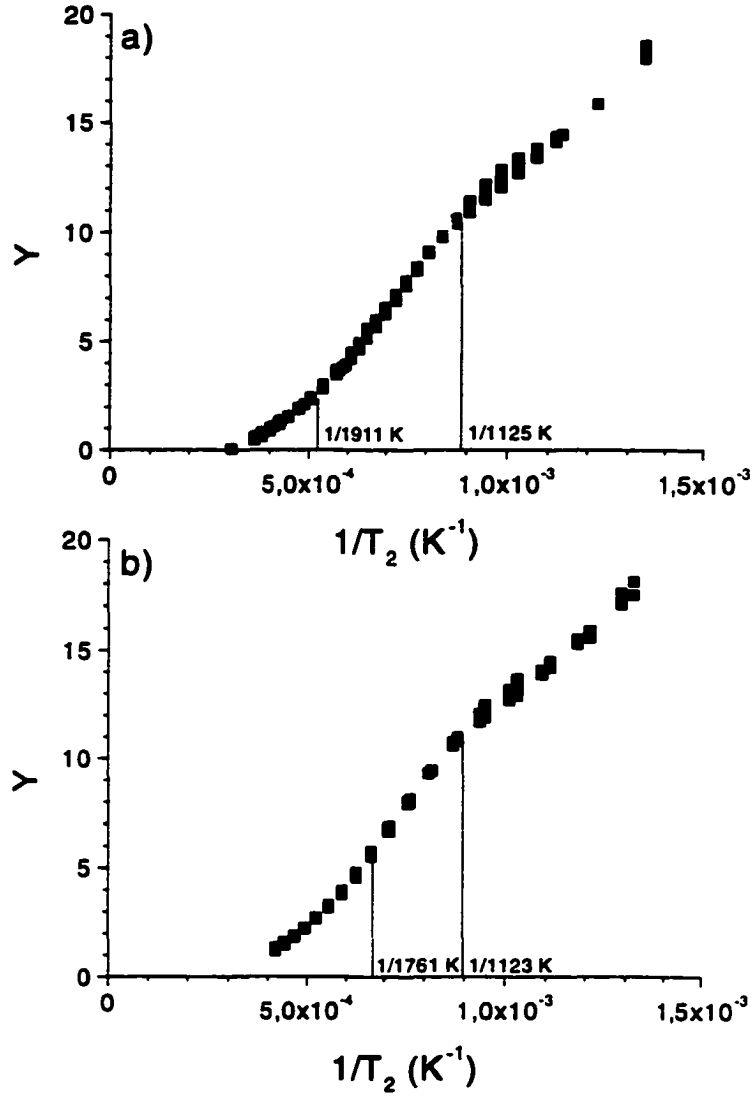


FIG. 4.18: Temps d'induction normalisé Y en fonction de l'inverse de la température derrière le choc T_2 pour les mélanges $C_3H_8+5O_2$: a) non dilué et b) dilué par l'hélium.

normalisé Y issue de la corrélation (figure 4.18a) correspondant au mélange non dilué est :

$$Y = \ln \left\{ \tau / (0,94 \times 10^{-9} \text{ s } [C_3H_8]^{0,53} [O_2]^{-1,27}) \right\} \quad (4.3)$$

tandis que pour les mélanges dilués par l'hélium, la corrélation (figure 4.18b) donne l'expression :

$$Y = \ln \left\{ \tau / (0,70 \times 10^{-9} \text{ s } [C_3H_8]^{0,60} [O_2]^{-1,27} [He]^{-0,05}) \right\} \quad (4.4)$$

L'aspect de ces courbes est sensiblement similaire à la corrélation pour les mélanges dilués par l'argon (figure 4.17) excepté que maintenant, il y a trois régions distinctes, chacune avec sa pente caractéristique ; il y a deux changements de pente pour chaque courbe. Comme pour la dilution par l'argon, l'effet d'augmenter la dilution d'hélium est de réduire les concentrations en fuel et en oxygène et d'accroître la température des gaz choqués (pour une pression initiale donnée), avec un effet quasi-nul sur le temps d'induction, comme sur la figure 4.16.

Pour le mélange pur non dilué (figure 4.18a), deux changements de mécanisme, identifiés par deux changements de pente, semblent apparaître près de $T_2 = 1911$ K et de $T_2 = 1125$ K (à $1/T_2 = 5,23 \times 10^{-4}$ K⁻¹ et $1/T_2 = 8,88 \times 10^{-4}$ K⁻¹, respectivement). L'établissement du mode galopant apparaît expérimentalement à $p_1 = 1,07$ kPa, ce qui, pour une célérité CJ de l'onde de 2161 m/s, produit une température des gaz choqués de $T_2 = 1706$ K, ce qui correspond à la fin du premier changement de pente dans la courbe de la figure 4.18a).

Pour les mélanges dilués par l'hélium (figure 4.18b), les changements de pente apparaissent aux alentours de $T_2 = 1761$ K et de $T_2 = 1123$ K ($1/T_2 = 5,68 \times 10^{-4}$ K⁻¹ et $1/T_2 = 8,90 \times 10^{-4}$ K⁻¹, respectivement). Le seul mélange étudié dilué par l'hélium pour lequel une détonation galopante a été observée est celui dilué à 50%, où l'apparition du mode galopant s'est produite à $p_1 = 2,26$ kPa. La température théorique des gaz choqués correspondante est $T_2 = 1860$ K à $V = V_{CJ}$, ce qui correspond au début de la première cassure de la courbe de la figure 4.18b). Pour le mélange dilué à 60% d'hélium où il n'a pas été observé de détonation galopante, pour une pression initiale inférieure à la plus basse pression initiale étudiée ($p_1 = 2,67$ kPa, extinction) pour laquelle $T_2 = 1900$ K à $V = V_{CJ}$, la température des gaz choqués indique toujours une cinétique se situant dans la première région de la courbe et n'atteint jamais le premier coude. Comme pour les mélanges dilués par l'argon, le domaine de pressions initiales correspondant à une variation de l'énergie d'activation est très large ; une prédiction quantitative pour l'apparition du mode galopant basée sur le changement du mode de réaction n'est pas, par conséquent, réalisable.

Même si les arguments basés sur la cinétique chimique des différents mélanges ne sont pas suffisants pour prédire l'apparition de la détonation galopante pour un mélange donné, on peut néanmoins admettre qu'une condition nécessaire est un changement de mécanisme de réaction qui fait augmenter l'énergie d'activation.

4.9.3 Effet du diluant et de la dilution sur le mode galopant

D'un point de vue énergétique, augmenter la dilution fait baisser la densité énergétique des mélanges. Lorsque la dilution par l'argon ou par l'hélium augmente, le nombre de Mach théorique d'une détonation CJ à une pression initiale donnée diminue. Augmenter la dilution par l'argon ou par l'hélium modifie également la célérité du son des gaz frais, à travers une augmentation du rapport des capacités calorifiques et un changement de la masse moléculaire moyenne du mélange. Pour une même pression initiale, la célérité de détonation CJ décroît lorsque la dilution en argon augmente (figure 4.6a), tandis que pour l'hélium, la célérité de détonation CJ croît lorsque la dilution augmente (figure 4.6b). De plus, puisque l'hélium et l'argon ont la même capacité calorifique molaire, l'énergie de partition dans les produits de réaction est la même pour ces deux inertes monoatomiques à une même dilution.

En terme de cinétique, il a été trouvé que le temps d'induction calculé pour tous les mélanges à la célérité de détonation CJ à une pression donnée est pratiquement indépendant de la dilution et du diluant (figure 4.16), sauf pour le mélange dilué à l'azote. Cela signifie que, à une pression et une dilution données, la distance d'induction des mélanges dilués par l'hélium est plus grande que pour les mélanges dilués par l'argon ; et la distance d'induction des mélanges non dilués est plus petite que celle des mélanges dilués. L'onde galopante apparaît dans tous les mélanges lorsque la longueur d'induction atteint une valeur critique suffisante. Pour le mélange pur, cela a lieu à une pression initiale de $p_1 = 1,07$ kPa. À cette pression, les mélanges dilués par l'argon, par l'hélium et par l'azote montrent une plus grande longueur d'induction et, pour avoir une longueur d'induction égale, la pression initiale doit être augmentée. Pour la dilution à 60% d'argon, une augmentation de la pression initiale à $p_1 = 1,73$ kPa est nécessaire pour produire l'onde galopante, tandis qu'une pression de seulement $p_1 = 1,6$ kPa est requise pour le mélange dilué à 50%. À ce même pourcentage de dilution, la longueur d'induction à une pression donnée étant plus grande pour l'hélium que pour l'argon, une augmentation de la pression initiale à $p_1 = 2,26$ kPa est nécessaire pour produire une onde de détonation galopante et pour le mélange dilué à l'azote, la pression monte à $p_1 = 2,66$ kPa. Sur les deux mélanges dilués à l'azote, seul celui dilué à 50% nous a fourni des données ; nous ne pouvons donc pas comparer l'effet de la dilution par l'azote.

Les arguments basés sur la longueur d'induction pour expliquer l'apparition de l'onde galopante en fonction de la dilution et du diluant ne sont pas suffisants, cependant pour commenter les limites supérieures de dilution pour lesquelles l'onde de détonation galopante

existe. Bien que la température derrière le choc T_2 suive, dans la théorie, l'évolution du nombre de Mach pour un mélange donné (également dépendante du rapport des capacités calorifiques des réactifs), on note que le nombre de Mach d'une onde de détonation CJ décroît lorsque la dilution croît, ceci pour une pression initiale donnée, mais que la température T_2 augmente également. D'après les corrélations issues des courbes des figures 4.17 et 4.18, on a observé qu'une température T_2 suffisamment élevée correspondait à une région d'énergie d'activation basse dans la courbe (faible pente). Si une condition nécessaire d'existence d'onde de détonation galopante est en effet la présence d'un changement d'énergie d'activation amenant une instabilité, alors cela explique pourquoi les détonations galopantes ne peuvent se produire lorsque la dilution est trop importante. De plus, lorsque la dilution en hélium augmente, le rapport γ des capacités calorifiques et la célérité du son du mélange réactif augmentent, produisant donc des températures des gaz choqués plus importantes (à une dilution et à une pression initiale données) par rapport à la dilution par l'argon. Cela pourrait expliquer pourquoi la dilution à 50% d'hélium a les mêmes caractéristiques que la dilution à 60% d'argon, et le fait que le mode galopant n'est pas possible pour une dilution par l'hélium supérieure à 60% tandis que la limite supérieure pour l'argon est 70%.

Les différences entre les mélanges dilués par l'argon et par l'hélium peuvent également être examinées en termes de propriétés de transport des mélanges. Plus particulièrement, il se trouve que les mélanges dilués par l'hélium ont une diffusivité thermique et une viscosité cinématique plus grandes que les mélanges dilués par l'argon pour une même dilution. Cela produit des nombres de Reynolds plus bas pour les mélanges dilués par l'hélium à une pression initiale donnée (le nombre de Reynolds est dépendant du diamètre du tube et de la vitesse des gaz choqués). Par conséquent, pour avoir les mêmes nombres de Reynolds des mélanges dilués par l'argon, la pression initiale des mélanges dilués par l'hélium doit être augmentée. Cela est en accord avec les résultats expérimentaux.

Chapitre 5

Analyses numériques et validations

Nous avons vu dans le chapitre 2 les différentes théories existantes sur les détonations galopantes ou s'y rapprochant. Nous allons appliquer à nos mélanges les deux modèles développés dans ce précédent chapitre afin de les valider ou non. Dans un premier temps, nous adapterons le modèle analytique de Ul'yanitskii aux cas pour lesquels une détonation galopante a été observée expérimentalement. Puis, le même processus sera suivi pour la théorie élaborée par Eckett et ses collaborateurs.

Enfin dans le but d'une meilleure compréhension du phénomène de propagation d'onde de détonation galopante, un modèle simple sera présenté et la validation de ce modèle fera état des possibilités ou des limitations à l'application générale de ce modèle.

5.1 Application du modèle de Ul'yanitskii (1981)

5.1.1 Résultats théoriques obtenus

À partir de l'établissement d'une détonation par initiation d'une source d'énergie E_c en un point, on trouve que, plus la détonation s'éloigne du point source, plus son intensité décroît. Cela cause, à partir d'un instant t^* (donc d'une distance r^*) un affaiblissement notable de sa célérité. Lorsque cette dernière décroît jusqu'à V^* déterminée par la limite d'auto-inflammation, on atteint le domaine critique. Dans le cas d'une détonation galopante, le pic

de réinitiation initial correspond à $r = 0$. Les paramètres critiques établis dans le chapitre 2 donnent une idée tout d'abord de la distance r^* parcourue par l'onde de détonation pour afficher une diminution de célérité telle que l'onde devienne marginale.

Le modèle de Ul'yanitskii est ici appliqué aux mélanges stoechiométriques étudiés expérimentalement $C_3H_8/5O_2$, $C_3H_8/5O_2/xAr$ et $C_3H_8/5O_2/xHe$ dans le cadre d'un écoulement monodimensionnel ($\nu = 1$). Nous nous limitons aux cas pour lesquels nous avons observé des détonations galopantes. Le tableau 5.1 résume ces cas.

Mélange	p_1 (kPa)
$C_3H_8/5O_2$	1,06 ; 0,8 et 0,53
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,6 ; 1,33 ; 1,2 et 1,06
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,73 ; 1,6 ; 1,33 et 1,06
$C_3H_8/5O_2/6He$	2,26 ; 2 et 1,33

TAB. 5.1: Mélanges et pressions initiales p_1 pour lesquelles ont été observées des détonations galopantes.

La théorie de Ul'yanitskii consiste à déterminer les paramètres critiques tels que T^* , V^* et r^* qui caractérisent le début de la séparation du front de choc et de la zone de réaction. Pour déterminer r^* , il est nécessaire de connaître V^* , T^* mais aussi le temps d'induction τ .

- V^* et T^* données par les expressions (2.21) du chapitre 2 et fonction de ε^l et β_{VN} nécessitent la connaissance :
 - de la température derrière l'onde de choc T_{VN} et du nombre de Mach de l'onde de choc qui sont calculés par un programme mis au point au LCSR ("CHOCFI")
 - de la célérité Chapman-Jouguet V_{CJ} déterminée grâce au programme STANJAN
 - du facteur ν qui est de 1 dans le cas d'un écoulement monodimensionnel, de 2 dans le cas bidimensionnel et de 3 dans le cas tridimensionnel
 - du rapport γ des capacités calorifiques du mélange gazeux avant et après l'onde de choc
 - de l'énergie d'activation E_a de la réaction d'oxydation issue de l'expression du temps d'induction
 - de l'exposant l qui dépend du rapport des chaleurs de réaction correspondant aux célérités V^* et V_{CJ} . Ul'yanitskii a fait varier cet exposant entre 1,5 et 2.

- le temps d'induction τ , donné par l'équation (4.1) du chapitre 4 :

$$\tau = K[fuel]^a[comburant]^b[inerte]^c \exp\left(\frac{E_a}{RT_2}\right)$$

pour tous les mélanges considérés, est établi grâce au programme CHEMKIN (voir chapitre 4).

Les courbes des figures 4.17 et 4.18 du chapitre 4 présentent les évolutions de

$$Y = \ln\left(\tau / (K[fuel]^a[O_2]^b[dil]^c)\right)$$

en fonction de l'inverse de la température des gaz choqués pour les mélanges étudiés.

Le temps d'induction τ est exprimé en seconde, les concentrations en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ et la température T en K. La pente des différentes droites relevées sur ces courbes donne E_a/R . Dans le cas du mélange sans dilution et du mélange dilué à l'hélium, l'évolution de Y présente, pour chaque courbe, deux changements de pente, caractéristiques d'une modification du mécanisme d'oxydation. Ainsi, le mélange $\text{C}_3\text{H}_8/5\text{O}_2$ (4.18a) est sujet à un premier changement de mécanisme autour de 1125 K ($1/T = 8,8 \cdot 10^{-4}$) et d'un deuxième changement de pente (donc de mécanisme) autour de 1910 K. Pour le mélange dilué à l'hélium (4.18b), les deux changements de pente se situent à 1123 K et à 1760 K. Le mélange dilué à l'argon (4.17) ne présente qu'un seul changement de mécanisme à 1860 K.

En fonction de la valeur prise par T^* , on choisira l'équation de τ obtenue par corrélation des points appartenant au domaine de température considéré. Le tableau 5.2 résume les valeurs et relations donnant les paramètres critiques (V^* et T^*) en fonction du facteur l (dépendant de l'énergie dégagée) issues de la théorie de Ul'yanitskii appliquée aux mélanges précédemment cités.

Variation de l :

Quelles que soient les valeurs prises par l entre 1,5 et 3, celle de T^* appartient à un domaine de température correspondant à un des mécanismes d'oxydation et donc à une équation donnant τ différente de celle du chapitre 4 qui comprend, elle, tous les points sur

Mélange	p_1 (kPa)	ε^{*l}	V^* (m.s ⁻¹)	T^* (K)
C ₃ H ₈ /5O ₂	1,06	0,0944	2161(1,046) ^{1/l}	1706(1,08) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂	0,8	0,0938	2149(1,046) ^{1/l}	1693(1,08) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂	0,53	0,0929	2132(1,045) ^{1/l}	1675(1,07) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂ /6Ar	1,6	0,2579	1817(1,121) ^{1/l}	1841(1,21) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂ /6Ar	1,33	0,2565	1811(1,12) ^{1/l}	1831(1,21) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂ /6Ar	1,2	0,2556	1807(1,12) ^{1/l}	1825(1,21) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂ /6Ar	1,06	0,2548	1803(1,12) ^{1/l}	1819(1,21) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂ /9Ar	1,73	0,2635	1743(1,124) ^{1/l}	1875(1,22) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂ /9Ar	1,6	0,2629	1740(1,124) ^{1/l}	1870(1,22) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂ /9Ar	1,33	0,2614	1734(1,123) ^{1/l}	1860(1,21) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂ /9Ar	1,06	0,2596	1726(1,122) ^{1/l}	1848(1,21) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂ /6He	2,26	0,1719	2553(1,082) ^{1/l}	1860(1,14) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂ /6He	2	0,1712	2546(1,082) ^{1/l}	1853(1,14) ^{1/l}
C ₃ H ₈ /5O ₂ /6He	1,33	0,1693	2526(1,081) ^{1/l}	1831(1,14) ^{1/l}

TAB. 5.2: Fonction ε^{*l} dépendant de la distance critique r^* (voir eq.(2.17)) et relations donnant les conditions critiques (célérité V^* et température T^*) des mélanges étudiés à base de propane en fonction du facteur l dépendant de la chaleur dégagée.

un plus large domaine de température T_2 . Les équations de τ considérées sont ici :

$$\tau = 0,5465 \cdot 10^{-10} [C_3H_8]^{0,64} [O_2]^{-1,31} \exp(23413/T)$$

$$\tau = 0,4064 \cdot 10^{-7} [C_3H_8]^{0,47} [O_2]^{-1,27} [Ar]^0 \exp(10584/T) \quad (5.1)$$

$$\tau = 0,6421 \cdot 10^{-8} [C_3H_8]^{0,62} [O_2]^{-1,27} [He]^{-0,07} \exp(14918/T)$$

Le tableau 5.3 présente les relations de la distance critique r^* en fonction du facteur l pour chaque mélange étudié. La figure 5.1 donne la variation de la distance critique r^* en fonction de la pression initiale p_1 du mélange C₃H₈+5O₂ pour différentes valeurs de l . Plus le facteur l augmente, plus r^* augmente pour une même pression initiale. Les valeurs expérimentales de r^* sont également données à titre de comparaison. L'équation donnant r^* est fonction de plusieurs facteurs. Pour un même mélange, en considérant que les facteurs ν , A , V^*/T^* , E_a/R et β_{VN} restent approximativement constants lorsque la pression initiale diminue, on peut dire que r^* est fonction des autres paramètres variant avec la pression initiale, soit $C = 1/\rho_{VN}$ et de $F = \exp(1/T^*)$. Lorsque p_1 diminue, la densité et la température derrière le choc diminuent, donc C et F augmentent ; par conséquent, r^* logiquement augmente. Le tableau 5.4 montre les résultats obtenus en prenant 1,5 comme valeur pour l . Il montre que le mélange non dilué présente des valeurs de r^* plus grandes que pour les mélanges dilués. Comme le montre le tableau 5.2, les températures derrière le choc du mélange non dilué sont moins élevées que pour les mélanges dilués ; ainsi, le facteur E_a/RT^* est nettement plus

Mélange	p_1 (kPa)	r^* (m)
$C_3H_8/5O_2$	1,06	$2,04 \cdot 10^{-7} (912474)^{1,08^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2$	0,8	$2,51 \cdot 10^{-7} (1013882)^{1,08^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2$	0,53	$3,11 \cdot 10^{-7} (1176330)^{1,07^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,6	$10^{-4} (313,6)^{1,21^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,33	$1,17 \cdot 10^{-4} (323,4)^{1,21^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,2	$1,33 \cdot 10^{-4} (329,3)^{1,21^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,06	$1,42 \cdot 10^{-4} (335,8)^{1,21^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,73	$1,13 \cdot 10^{-4} (282,4)^{1,22^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,6	$1,25 \cdot 10^{-4} (286,4)^{1,22^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,33	$1,4 \cdot 10^{-4} (295,3)^{1,21^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,06	$1,73 \cdot 10^{-4} (306,6)^{1,21^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2/6He$	2,26	$2,02 \cdot 10^{-5} (3039)^{1,14^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2/6He$	2	$2,16 \cdot 10^{-5} (3131)^{1,14^{-1/l}}$
$C_3H_8/5O_2/6He$	1,33	$3 \cdot 10^{-5} (3448)^{1,14^{-1/l}}$

TAB. 5.3: Relation de la distance critique r^* en fonction du facteur l dépendant de la chaleur dégagée.

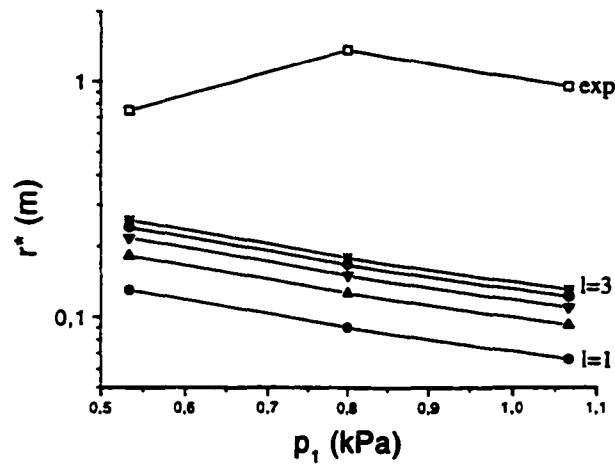


FIG. 5.1: Distance critique r^* à partir d'un pic de réinitiation pour que la détonation devienne marginale en fonction de la pression initiale p_1 pour le mélange $C_3H_8+5O_2$ pour différentes valeurs de la fonction l dépendant de l'énergie dégagée.

important et l'application exponentielle de ce facteur fait croître d'autant plus le résultat final.

On vérifie également que r^* augmente lorsque p_1 diminue pour tous les mélanges étudiés. Quantitativement, on peut s'apercevoir que l'augmentation de r^* est plus importante pour le

Mélange	p_1 (kPa)	r^* (m)
$C_3H_8/5O_2$	1,06	0,994
$C_3H_8/5O_2$	0,8	0,1292
$C_3H_8/5O_2$	0,53	0,1856
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,6	0,0155
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,33	0,0188
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,2	0,0217
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,06	0,0238
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,73	0,0159
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,6	0,0178
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,33	0,0206
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,06	0,0264
$C_3H_8/5O_2/6He$	2,26	0,0309
$C_3H_8/5O_2/6He$	2	0,0339
$C_3H_8/5O_2/6He$	1,33	0,0518

TAB. 5.4: Valeurs théoriques de la distance critique r^* pour tous les mélanges étudiés à base de propane pour un facteur $l = 1,5$ dépendant de la chaleur dégagée et pour une géométrie plane $\nu = 1$.

mélange stoechiométrique propane-oxygène non dilué lorsque p_1 diminue (elle est de 9,12 cm lorsque p_1 diminue de 0,53 kPa) que pour les autres mélanges dilués. Dans les mélanges dilués avec l'argon, l'augmentation est de l'ordre de 8,5 mm environ lorsque la pression initiale baisse de 0,53 kPa et pour le mélange dilué avec l'hélium, l'augmentation est de 1,7 cm lorsque p_1 baisse de 0,67 kPa.

Ce tableau 5.4 montre l'importance de la densité et de la température derrière le choc sur la valeur de la distance critique r^* .

Variation de ν :

Dans tout ce qui précède, on s'est placé dans le cas d'une géométrie plane avec $\nu = 1$. En choisissant un écoulement bi- ($\nu = 2$) ou tridimensionnel ($\nu = 3$), on obtiendrait des valeurs différentes de r^* . Le tableau 5.5 donne une comparaison de la variation de la distance critique r^* pour le mélange stoechiométrique $C_3H_8/5O_2$ non dilué pour les trois paramètres géométriques ν , à $l = 1,5$.

La figure 5.2 présente les résultats de r^* en faisant varier le paramètre de dimensionnalité

p_1 (kPa)	r^* (m) ($\nu = 1$)	r^* (m) ($\nu = 2$)	r^* (m) ($\nu = 3$)
1,06	0,0944	0,1888	0,2832
0,8	0,1292	0,2584	0,3876
0,53	0,1856	0,3712	0,5568

TAB. 5.5: Valeurs théoriques de la distance critique r^* en fonction du paramètre géométrique ν pour le mélange stoechiométrique non dilué $C_3H_8/5O_2$ pour un facteur l dépendant de l'énergie dégagée égal à 1,5.

ν . Travailler en géométrie cylindrique (ou sphérique) revient à multiplier la distance critique r^* d'une géométrie plane par 2 (ou 3). Par conséquent, le cycle de célérité d'une détonation galopante croît avec la géométrie, ceci pour des conditions initiales identiques. Du point de vue énergétique, une détonation sphérique initiée avec une énergie E_0 faible deviendra instable plus rapidement qu'une détonation en géométrie plane initiée avec la même énergie dans les mêmes conditions initiales.

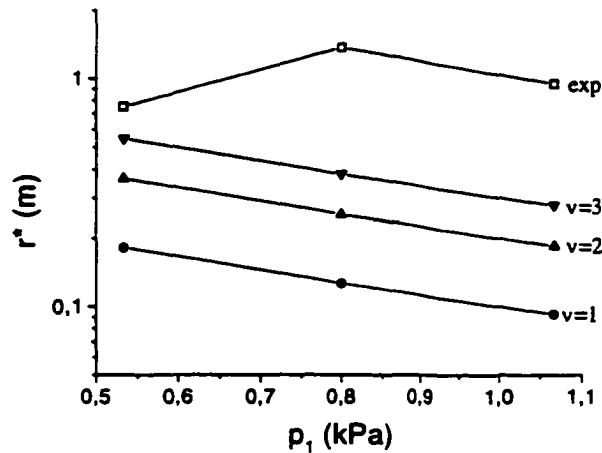


FIG. 5.2: Distance critique r^* à partir d'un pic de réinitiation pour que la détonation devienne marginale en fonction de la pression initiale p_1 pour le mélange $C_3H_8+5O_2$ pour différentes valeurs du facteur de géométrie ν ($\nu = 1$: écoulement monodimensionnel ; $\nu = 2$: bidimensionnel ; $\nu = 3$: tridimensionnel).

5.1.2 Résultats expérimentaux obtenus

La figure 5.3 présente l'allure d'une détonation galopante dans le mélange $C_3H_8+5O_2$ à $p_1 = 0,8$ kPa. La période du cycle de détonation est précisée sur la figure ainsi que r^* et V^* . À l'aide de la courbe de célérité en fonction de la distance, nous avons noté l'endroit, après un

pic de réinitiation, où la célérité atteint la valeur critique V^* . Ainsi, nous pouvons mesurer la distance qui sépare le pic de réinitiation de cet endroit. Cette distance est la distance critique du découplage choc-réaction, donc r^* . En fait, cela est réalisé grâce au logiciel MATLAB qui permet de donner la distance correspondant à la célérité demandée.

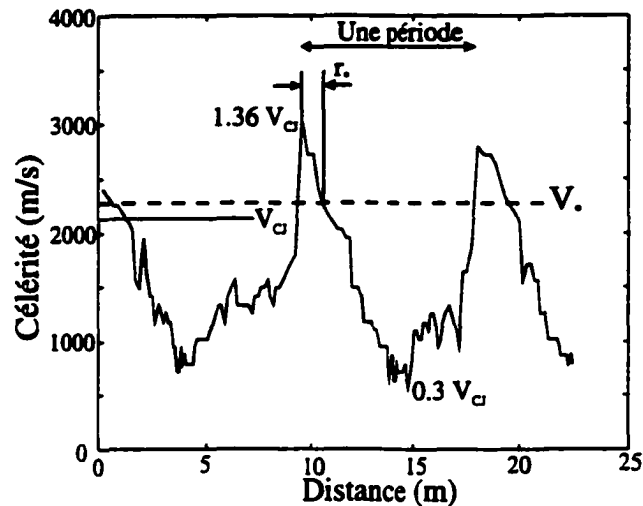


FIG. 5.3: Allure de la célérité en fonction de la distance du mélange $C_3H_8+5O_2$ à pression initiale $p_1 = 0,8$ kPa.

Les extrema de célérité ont également été signalés. On peut apercevoir que la théorie prédit des célérités critiques V^* plus grandes que V_{CJ} . On peut expliquer ce comportement (donnant donc lieu à des distances critiques r^* très faibles) en soulignant que la détonation s'affaiblit très rapidement et que si la célérité atteignait V_{CJ} dans le domaine de r^* , alors la détonation serait trop faible pour se réinitier et deviendrait une flamme rapide. Alors qu'une détonation stable se propage à V_{CJ} , une détonation galopante ne peut pas se propager si elle atteint V_{CJ} trop rapidement après un pic de réinitiation. De plus, sur la figure 5.3, la distance critique r^* ne représente que 12,5% de la distance séparant deux pics successifs de réinitiation (cycle galopant). Cela nous renseigne sur l'instabilité de la détonation. Ainsi, la période de célérité "lente" occupe une grande partie du cycle galopant et, de même que la diminution de célérité est brutale, la réinitiation des deux fronts choc-réaction est également très rapide.

Les valeurs de la distance critique r^* issues de la théorie de Ul'yanitskii sont comparées avec les valeurs de r^* expérimentales obtenues dans le tube de 38 mm de diamètre. Cependant, dans nos expériences, ce n'est pas la célérité du front de choc mais celle du front

de combustion que nous avons mesurée de façon continue avec le système d'interférométrie Doppler, contrairement à l'hypothèse de Ul'yanitskii.

Les valeurs de r^* mesurées à partir de la valeur de la célérité critique sont présentées dans le tableau 5.6 ci-dessous. Précisément, r^* correspond à une moyenne de valeurs notées d'un astérisque.

Mélange	p_i (kPa)	r^* (m)
$C_3H_8/5O_2$	1,06	0,946*
$C_3H_8/5O_2$	0,8	1,367*
$C_3H_8/5O_2$	0,53	0,750*
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,6	0,761*
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,33	0,930*
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,2	1,409
$C_3H_8/5O_2/6Ar$	1,06	0,677*
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,73	
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,6	0,948
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,33	0,183
$C_3H_8/5O_2/9Ar$	1,06	
$C_3H_8/5O_2/6He$	2,26	1,408
$C_3H_8/5O_2/6He$	2	0,563
$C_3H_8/5O_2/6He$	1,33	0,418

TAB. 5.6: Valeurs expérimentales de la distance critique r^* pour tous les mélanges considérés dans cette étude.

On s'aperçoit à première vue qu'il n'y a pas de comparaison logique avec les données de la théorie. Toutefois, les données du tableau 5.4 sont comprises entre 0,015 et 0,19 m. Pour le mélange sans dilution (propane/oxygène), la distance r^* suit une allure aléatoire lorsque la pression initiale diminue. De plus, quantitativement, les valeurs pour ce mélange sont très au-dessus de celles prévues par la théorie.

Mais il est à rappeler, comme dans tous les autres mélanges, que l'on détermine la célérité du front de combustion et non celle du front de choc comme cela doit être le cas pour appliquer directement la théorie de Ul'yanitskii. Or, on sait qu'au moment du découplage, les deux célérités sont très différentes : cette différence de mesure doit donc être prise en considération. Pour les trois autres mélanges (dilutions avec l'argon (50 et 60%) et l'hélium (50%)), les valeurs expérimentales sont aussi très au-dessus des valeurs théoriques (voir la figure 5.4).

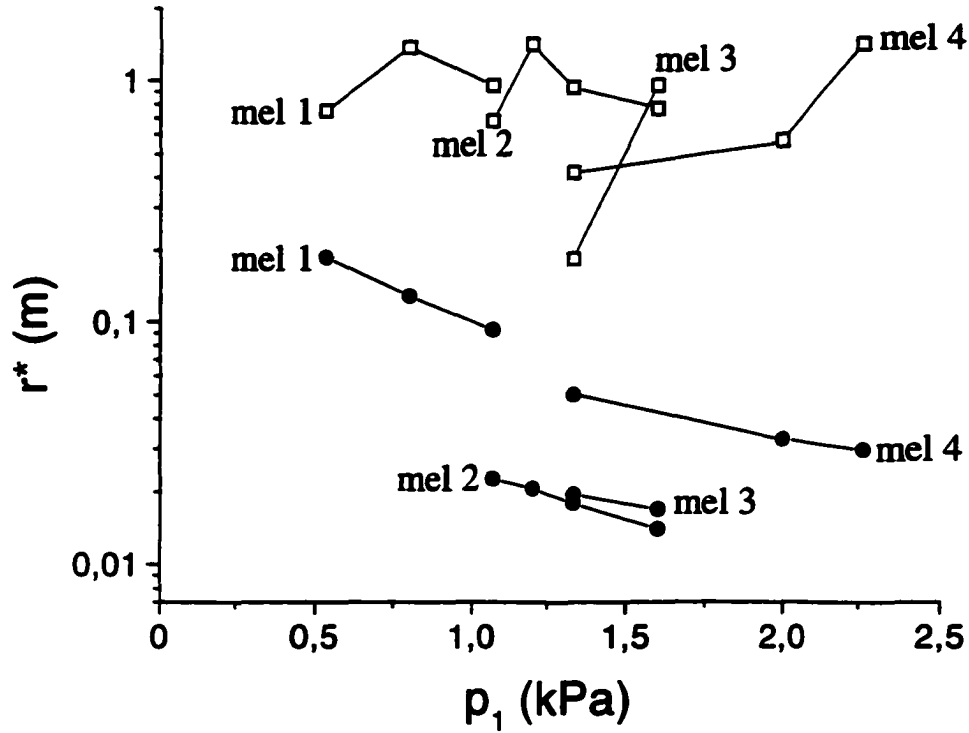


FIG. 5.4: Comparaison entre les valeurs de distances critiques r^* théoriques (ronds pleins) et expérimentales (carrés vides) pour $C_3H_8/5O_2$ (mél 1), $C_3H_8/5O_2/6Ar$ (mél 2), $C_3H_8/5O_2/9Ar$ (mél 3) et $C_3H_8/5O_2/6He$ (mél 4).

Les ronds pleins représentent les valeurs de la distance critique r^* théoriques et les carrés vides, les valeurs expérimentales pour $C_3H_8/5O_2$ (mél 1), $C_3H_8/5O_2/6Ar$ (mél 2), $C_3H_8/5O_2/9Ar$ (mél 3) et $C_3H_8/5O_2/6He$ (mél 4).

A tout cela, on peut ajouter que le phénomène des détonations galopantes est largement instable et que l'allure de la célérité de la détonation n'est pas exactement reproductible pour deux expériences réalisées dans les mêmes conditions initiales. Ainsi, par exemple, il existe un large domaine de valeurs de la distance critique r^* pour le cas d'un même mélange (par exemple $C_3H_8/5O_2$) à une pression initiale donnée (par exemple $p_1 = 1,06$ kPa). Dans ce cas là, on observe que r_{exp}^* est compris entre 0,5 et 1,25 m.

5.1.3 Conclusion

Un modèle théorique est proposé afin de déterminer par le calcul, l'énergie et la distance critiques responsables de l'allure cyclique des détonations galopantes. Quantitativement, les valeurs de r^* expérimentales pour tous les mélanges ne correspondent pas aux valeurs théoriques.

Qualitativement, l'allure de r^* expérimentale ne suit pas du tout l'évolution de la courbe théorique, ceci pour tous les mélanges.

Plusieurs remarques sont à noter :

1. On mesure la célérité du front de combustion et non celle du front de choc telle que demandé par la théorie.
2. Le phénomène est non reproductible d'une expérience à une autre dans les mêmes conditions initiales.
3. Les erreurs de mesure de V^* possibles ne changeraient pas l'allure des courbes ni leurs valeurs d'une façon significative.

Après avoir démontré que la théorie de Ul'yanitskii n'était pas applicable aux détonations galopantes, nous allons adopter le même principe pour la théorie établie par Eckett *et al.* (1997) et valider leur modèle analytique en le comparant avec nos données expérimentales.

5.2 Application du modèle analytique de Eckett et al. (1997)

Tous les paramètres définissant les ondes de détonation galopantes observées expérimentalement ont été déterminés, à savoir entre autres, la célérité moyenne, la période de célérité de l'onde galopante, l'amplitude de célérité (voir la section 4.6 du chapitre 4). Puisque le mode de propagation galopant peut être assimilé à des initiations directes successives suivies à chaque fois par une extinction, on peut étudier la stabilité des ondes de détonation qui présentent des fluctuations cycliques de l'onde de choc, grâce à l'approche de Eckett. S'agissant de la célérité de la détonation, l'application de la théorie de Eckett *et al.* (1997) a pu se faire en donnant à la célérité du front de choc l'allure d'une sinusoïde ayant une amplitude $A/2$ et une période Δt_p avec une célérité moyenne de V_m . La célérité imposée du front de choc est

de la forme $V = V_m(1 + A/2 \sin(\omega t + \pi/2))$ où $\omega = 2\pi/\Delta t_p$ (c.f. la figure 5.5). On utilise cette expression afin de modéliser différentes allures d'ondes de détonation qui présentent un comportement de célérité périodique telles que les détonations galopantes ou les détonations stuttering et d'examiner si le critère établi par Eckett *et al.* (1997) prédit une extinction ou non.

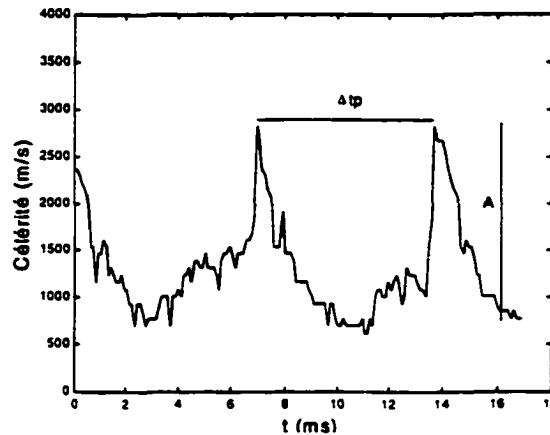


FIG. 5.5: Célérité de l'onde galopante en fonction du temps pour $C_3H_8/5O_2$ à pression initiale $p_1 = 0,8$ kPa.

Les paramètres expérimentaux relevés concernent le mélange $C_3H_8+5O_2$. Les figures 5.6a et 5.6c présentent chacune l'évolution de la célérité expérimentale (trait plein) et la proposition sinusoïdale de célérité correspondante (pointillé) en fonction du temps pour le mélange $C_3H_8+5O_2$ dans le cas galopant (5.6a) à une pression initiale $p_1 = 0,8$ kPa et dans le cas stuttering (5.6c) à une pression initiale $p_1 = 1,33$ kPa. L'évolution de α (déterminé en (2.59)) en fonction du temps pour ces deux cas est présenté sur les figures 5.6b (galopant) et 5.6d (stuttering).

Nous voyons sur la figure 5.6b que si l'extinction de la détonation a lieu pour une valeur critique α de 1, alors, le modèle fait correspondre une décélération de l'onde de choc très importante (située entre le pic de réinitiation et le minimum d'après la figure 5.6a). De plus, nous observons que $\alpha < 1$ conduit à la réinitiation juste lorsque la célérité est minimum. La figure 5.6d montre que α reste toujours en dessous de 1 pour t compris entre 0 et 2 ms, mais l'allure de la célérité expérimentale reste la même durant toute la durée de l'enregistrement. Dans ce cas-là, la détonation n'est pas sujette à une extinction et les petites variations de célérité observées expérimentalement, de faible amplitude, se traduisent par les périodes à grande fréquence de la figure 5.6c.

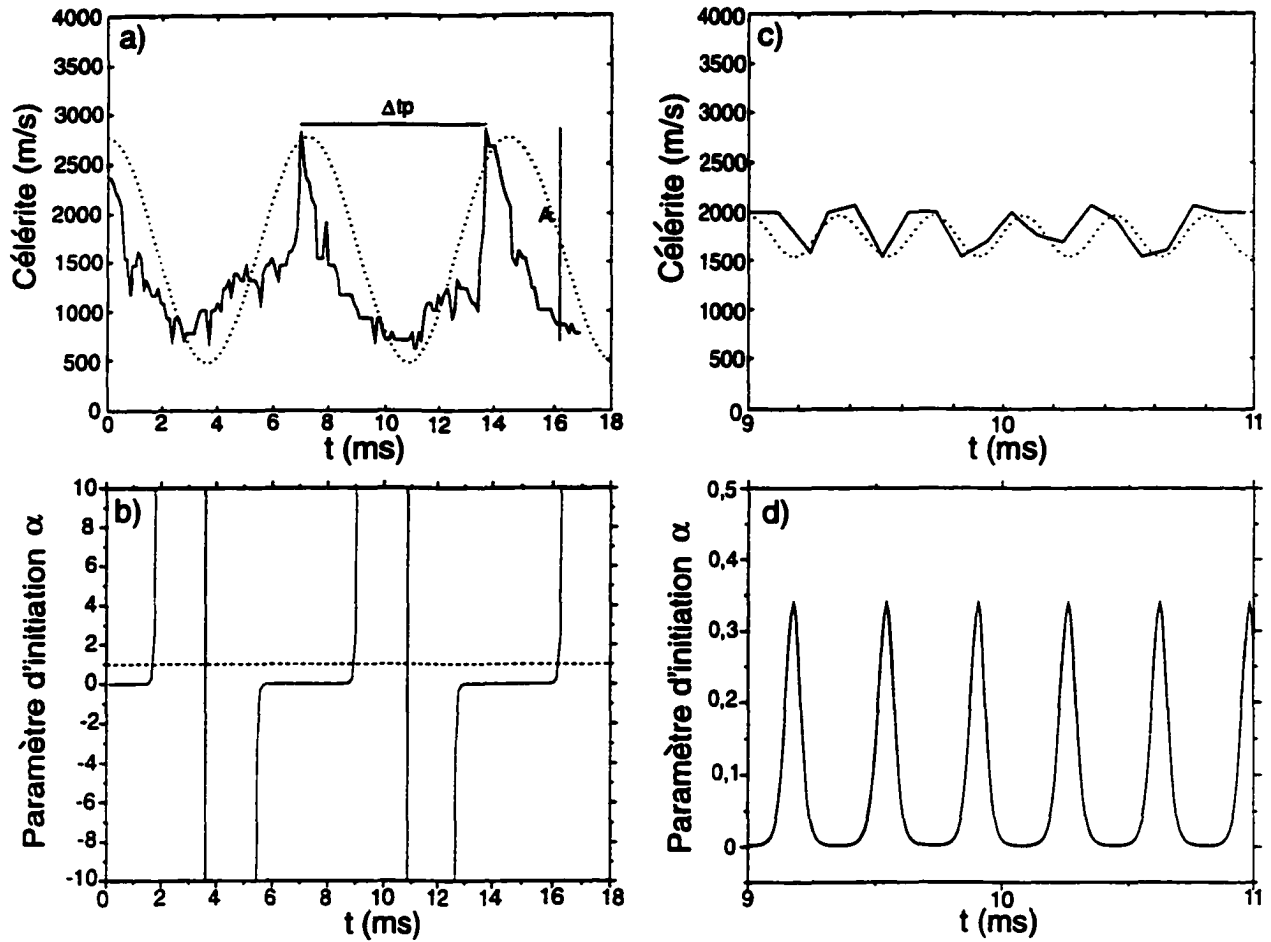


FIG. 5.6: Evolution de la célérité de détonation (— expérimentale, ... sinusoïdale) et paramètre d'initiation α en fonction du temps pour le mélange $C_3H_8/5O_2$ à différentes pressions initiales p_1 : a) et b) $p_1 = 0,8$ kPa (détonation galopante), c) et d) $p_1 = 1,33$ kPa (détonation stuttering).

Afin de déterminer les conditions requises nécessaires pour prévoir l'extinction d'une détonation, ou au contraire sa propagation, nous avons fait varier l'amplitude A et (ou) la période Δt_p pour chaque cas de détonation (stable, stuttering et galopante) et nous avons établi une courbe "frontière" (Amplitude-Période) telle que α atteigne 1 car α varie avec V_m , Δt_p et A . La figure 5.7 présente les trois courbes "frontières" pour $V_m = V_{CJ}$ (onde stable), $V_m = 0,9 V_{CJ}$ (onde stuttering) et $V_m = 0,75 V_{CJ}$ (onde de détonation galopante).

Tout point sur l'une de ces courbes représente un couple Amplitude-Période d'une allure sinusoïdale de la célérité du front de choc dont la détonation s'éteindra quelque part dans le cycle. Un point au-dessus d'une courbe donne une combinaison amplitude-période qui verra l'extinction de la détonation tandis qu'un point en-dessous de la courbe appartiendra

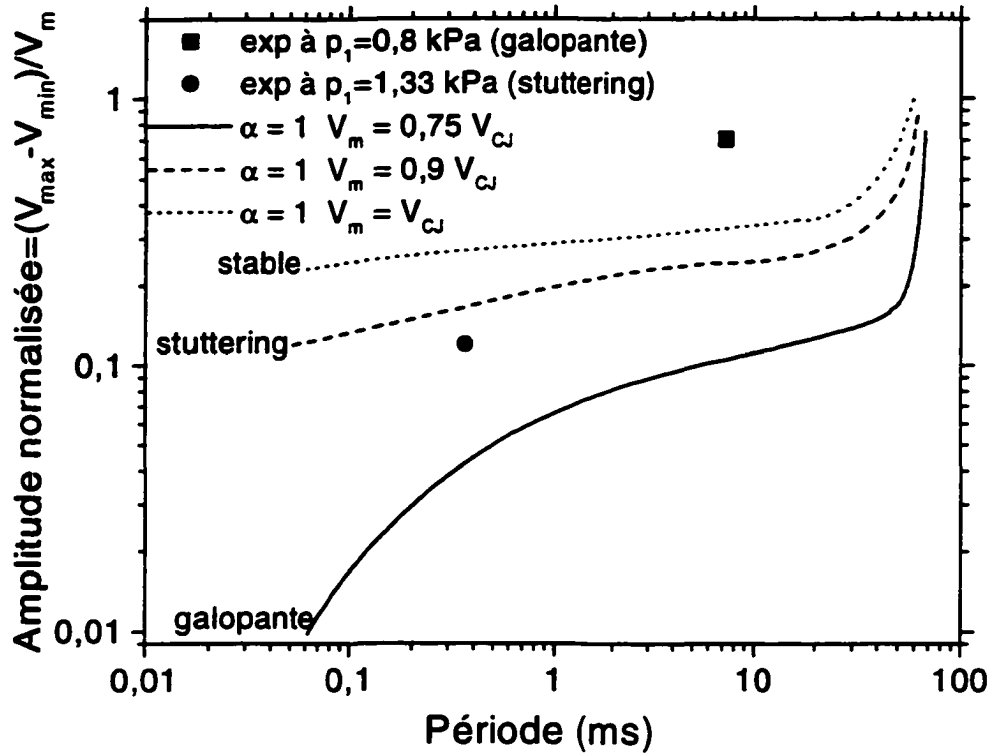


FIG. 5.7: Espace amplitude-période indiquant les courbes “frontières” où le paramètre d’initiation α est égal à 1 pour le mélange $C_3H_8/5O_2$.

à une détonation stable. En augmentant la célérité moyenne V_m , on augmente également le domaine de stabilité de la détonation d’allure sinusoïdale autour de cette valeur V_m . Le cas expérimental galopant (carré), correspondant à une célérité moyenne $V_m = 0,75 V_{CJ}$, se situe au-dessus la courbe “frontière” correspondante tandis que le cas stuttering (rond), se trouve en-dessous de sa courbe pour laquelle $V_m = 0,9 V_{CJ}$: donc la détonation ne subira pas de découplage choc-réaction assez fort pour entraîner une extinction.

Nous avons validé le modèle présenté dans cette section et élaboré par Eckett *et al.* (1997) qui consiste en une analyse numérique d’initiation directe de détonations en phase gazeuse dont l’instationnarité des gaz dans la zone d’induction est l’un des éléments déterminants de l’extinction des détonations.

Le modèle présenté dans cette étude traduit d’une manière simple le fait qu’une onde de détonation est maintenue grâce à l’effet de couplage existant entre le front de choc et la zone de combustion ; l’un conditionne l’autre et vice-versa. Il donne l’évolution de la zone de

combustion grâce aux propriétés du front de choc. L'autre dépendance combustion \rightarrow choc est nécessaire pour établir notre modèle simple.

5.3 Proposition d'un modèle simple tenant compte du couplage entre le front de choc et la zone de combustion de l'onde de détonation

Le couplage entre les deux ondes est maintenu grâce à deux mécanismes principaux (figure 5.8) : (i) grâce aux propriétés au choc : le temps d'induction t_i peut être calculé et donc la position et l'évolution en temps de la zone de réaction, et (ii) grâce aux conditions au front de réaction qui produisent des ondes de compression en avant dans le temps, cela va conduire à causer l'accélération, ou alors la décélération du choc.

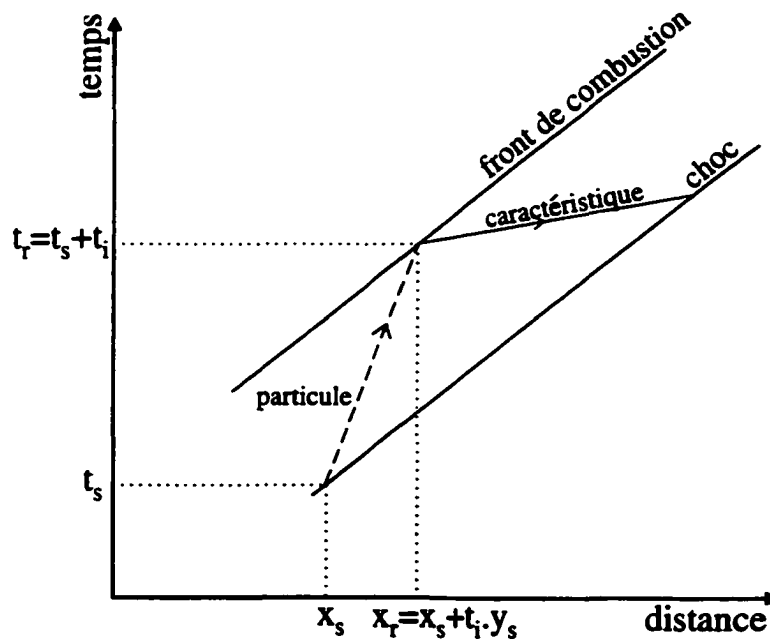


FIG. 5.8: Diagramme d'onde montrant le processus de couplage dans une onde de détonation.

Pour une particule donnée, et sans se préoccuper de l'influence des particules voisines (en intensité du choc, en temps d'induction ou en chaleur dégagée par la réaction), ou du délai en temps pris par le temps d'induction (sens choc \Rightarrow réaction) ou du temps nécessaire aux caractéristiques (sens réaction \Rightarrow choc) pour atteindre le choc, le modèle proposé ici tient compte uniquement de cet aspect de couplage direct.

5.3.1 Influence du choc sur la zone de combustion

Dans tout ce qui suit, les variables ont été rendues adimensionnelles. La coordonnée du temps de la zone de réaction t_r est obtenue de $t_r = t_s + t_i$, où t_s est la coordonnée du temps du front de choc et t_i , le temps d'induction correspondant aux conditions du front de choc à t_s (figure 5.8). Ce temps d'induction t_i vient de l'équation (2.51) pour un état stationnaire du choc (l'influence de l'accélération du choc n'est pas prise en compte).

$$t_i = \Gamma \left(\frac{(V^2 - \gamma)}{V^2(3 - \gamma) - (3\gamma - 1)} \right) \left(\frac{T_s}{T_1} \right)^2 \exp \left(\frac{a_1}{T_s/T_1} \right), \quad (5.2)$$

où

$$\frac{T_s}{T_1} = \frac{(1 + \frac{\gamma-1}{2\gamma}V^2)(\frac{2}{\gamma-1}V^2 - 1)}{\frac{(\gamma+1)^2}{2\gamma(\gamma-1)}V^2} \quad (5.3)$$

et

$$\Gamma = \frac{(\gamma + 1)}{(\gamma - 1)a_1a_2a_3} \quad (5.4)$$

sont respectivement le rapport des températures au travers du choc et une constante.

Nous appliquons notre modèle avec les données de Eckett *et al.* (1997), pour $\gamma = 1,4$, $a_1 = E_a/RT_1 = 25$, $a_2 = q/RT_1 = 12$, $a_3 = kt_{ref} = 108,3$, pour lesquels la célérité normalisée de détonation Chapman-Jouguet est $V_{CJ} = 5,08$. Il est clair que le temps d'induction croît lorsque la célérité du choc décroît, à cause des températures des gaz choqués plus basses mais est indépendant du débit instationnaire derrière le choc.

Évolution du temps d'induction dans un régime non stationnaire

Nous avons vu dans le chapitre 2 que la variable t_i était le temps d'induction associé à un état stationnaire du débit, c'est-à-dire, lorsque l'accélération du choc est nulle. Voyons désormais l'influence de dV/dt sur le temps d'induction.

L'équation (2.58) nous donne la solution générale de (2.53). Ainsi,

$$\Phi = \ln \left(\frac{\alpha}{1 - (1 - \alpha)e^{\alpha t/t_i}} \right) \quad (5.5)$$

Lorsque Φ tend vers ∞ , le temps d'induction $t_{\text{induction}}$ admet une valeur finie telle que :

$$\frac{1 - (1 - \alpha)e^{\alpha t/t_i}}{\alpha} \rightarrow 0$$

donc que $t_{\text{induction}}$ s'approche de la valeur $-(t_i/\alpha)\ln(1 - \alpha)$. α est donné par (2.59) et t_i par (5.2). Ainsi, on peut étudier l'influence de la stationnarité du débit des gaz sur $t_{\text{induction}}$ avec :

$$t_{\text{induction}} = \frac{(\gamma + 1)V}{6(\gamma - 1)\theta} \frac{dt}{dV} \ln \left(1 + \frac{6(\gamma - 1)\theta t_i}{(\gamma + 1)V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (5.6)$$

La figure 5.9 présente l'évolution de l'influence de l'accélération du front de choc sur le temps d'induction suivant l'équation (5.6). Comme on peut le voir, à basse célérité du choc, plus l'accélération est élevée (initiation du recouplage des deux fronts), plus le temps d'induction diminue.

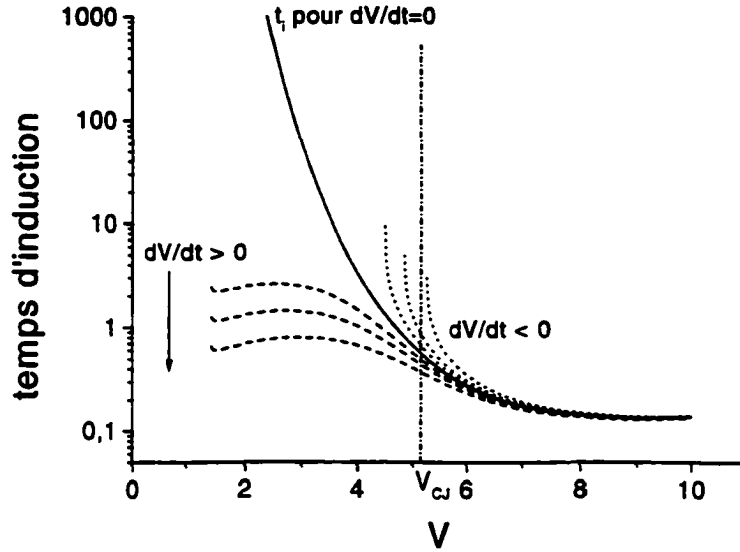


FIG. 5.9: Évolution du temps d'induction t_i en fonction de la célérité du front de choc V pour différentes valeurs de l'accélération du front de choc dV/dt .

Nous pouvons observer également un palier pour chaque courbe où l'accélération est différente de zéro vers une valeur de la célérité du choc adimensionnelle se situant aux alentours de 3. Ce qui traduirait que le temps d'induction atteint une valeur limite maximale pour une certaine valeur de la célérité du choc, ceci pour une accélération du choc non nulle donnée.

Évaluation de la célérité de la zone de combustion en fonction de la célérité du front de choc en gardant une accélération nulle du choc

La coordonnée spatiale du front de réaction x_r au temps t_r est obtenue à partir de $x_r = x_s + t_i \cdot u_s$, où x_s est la position du choc au temps t_s ; u_s est la célérité derrière le choc à (x_s, t_s) , dans le repère du laboratoire, d'après :

$$u_s = \frac{2}{\gamma + 1} \left(V - \frac{\gamma}{V} \right). \quad (5.7)$$

Une des principales hypothèses formulées pour le modèle est celle qui consiste à supposer constante la célérité d'une particule donnée dans la zone d'induction, mais que sa célérité peut être différente de celle d'une particule voisine avant ou après ce temps t_s .

De la relation précédente, la célérité du front de réaction V_r dans le repère du laboratoire, est obtenue par :

$$V_r \equiv \dot{x}_r = V + \dot{u}_s t_i + \dot{t}_i u_s. \quad (5.8)$$

Puisque t_i et u_s dépendent de la célérité du front de choc V (voir les équations (5.2) et (5.7)), on a :

$$\dot{t}_i = \frac{dt_i}{dV} \cdot \dot{V} \quad (5.9)$$

et

$$\dot{u}_s = \frac{du_s}{dV} \cdot \dot{V}. \quad (5.10)$$

Par conséquent, on obtient :

$$V_r = \frac{V}{1 + \dot{V} \frac{dt_i}{dV}} \left[1 + \frac{\dot{V}}{V} \left(t_i \frac{du_s}{dV} + u_s \frac{dt_i}{dV} \right) \right]. \quad (5.11)$$

On peut voir que la célérité du front de réaction V_r dépend de : (i) la célérité du choc V , (ii) l'accélération de ce choc par \dot{V} , (iii) le temps d'induction t_i et (iv) la variation du temps d'induction par rapport à la célérité du choc dt_i/dV . Notamment, la dérivée dt_i/dV en fonction de V est montrée sur la figure 5.10 pour différentes valeurs positives ou négatives de l'accélération du front de choc dV/dt .

De cette figure, on peut voir que dt_i/dV tend vers zéro pour de fortes célérités de choc quelle que soit l'accélération ainsi que pour une faible célérité du choc mais pour une accélération positive. Et dt_i/dV admet de grandes valeurs négatives pour de faibles célérités de choc et pour $dV/dt \leq 0$.

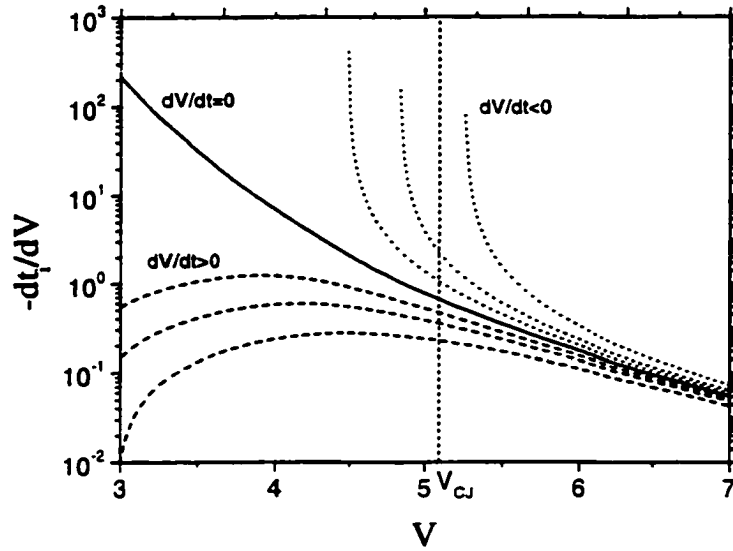


FIG. 5.10: Évolution de la dérivée du temps d'induction t_i par rapport à la célérité du front de choc V (dt_i/dV) en fonction de la célérité du front de choc V pour différentes valeurs de l'accélération dV/dt .

De l'équation (5.11), on déduit que pour de fortes célérités de choc, $dt_i/dV \rightarrow 0$ et $t_i \rightarrow 0$, donc

$$\lim_{V \rightarrow \infty} V_r = V/(1 + \varepsilon), \quad (5.12)$$

où $\varepsilon \rightarrow 0$. Pour des chocs forts, la réaction est par conséquent très couplée au choc.

De l'équation 5.11, qui dépend de la forme d'accélération ou de décélération du front de choc (associé à \dot{V}), il est intéressant de noter qu'il est possible d'obtenir une célérité de l'onde de combustion quasi-égale à la célérité du choc, ceci même si le choc décélère et atteint une célérité plus basse que V_{CJ} . La figure 5.11 montre l'évolution de V_r/V en fonction de V pour une accélération de V donnée.

Pour une célérité de choc relativement basse ($< V_{CJ}$), le front de réaction va à la même célérité que le front de choc.

Cet aspect du modèle montre comment on peut évaluer par de simples calculs la trajectoire du front de combustion, pour une propagation du choc donnée.

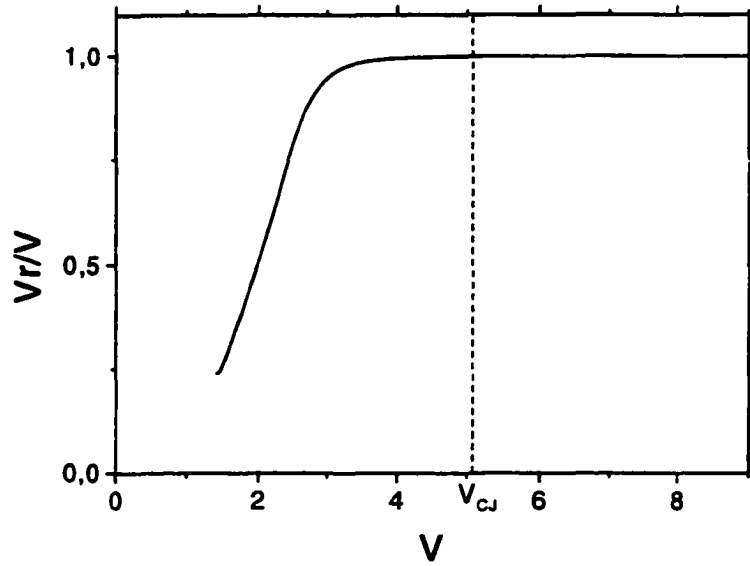


FIG. 5.11: Évolution du rapport de la célérité de la zone de réaction sur la célérité du front de choc V_r/V en fonction de V .

5.3.2 Influence du front de réaction sur le front de choc

L'influence de l'accélération du front de réaction sur l'évolution de célérité du front de choc a été examinée par Laderman et Oppenheim (1962) et plus récemment par Ishii et Grönig (1997) dans le contexte d'une réinitiation du choc dans la zone d'induction. La même approche est utilisée ici pour mesurer l'influence sur un choc subissant antérieurement l'accélération (ou la décélération) du front de combustion. La figure 5.12 montre schématiquement cette interaction choc-réaction.

Sur le front de combustion, les propriétés du fluide sont associées à chaque point j . L'accroissement du taux de chaleur dégagée δw au point $k + 1$ est obtenue à partir de :

$$\delta w_{k+1} = Q \left[\rho_{s_{k+1}} (V_{r_{k+1}} - u_{s_{k+1}}) - \rho_{s_k} (V_{r_k} - u_{s_k}) \right] . \quad (5.13)$$

Puis, le changement de pression, traduit par la présence d'une caractéristique ayant pour origine $k + 1$ et se propageant vers le front de choc, est donné par :

$$\delta p_{k+1} = \frac{\gamma_b - 1}{\left(\frac{\gamma_b}{\gamma_{s_{k+1}}}\right) a_{s_{k+1}} + a_b} \cdot \delta w_{k+1} , \quad (5.14)$$

où γ_b et c_b sont, respectivement, le rapport des capacités calorifiques et la célérité du son dans les gaz brûlés.

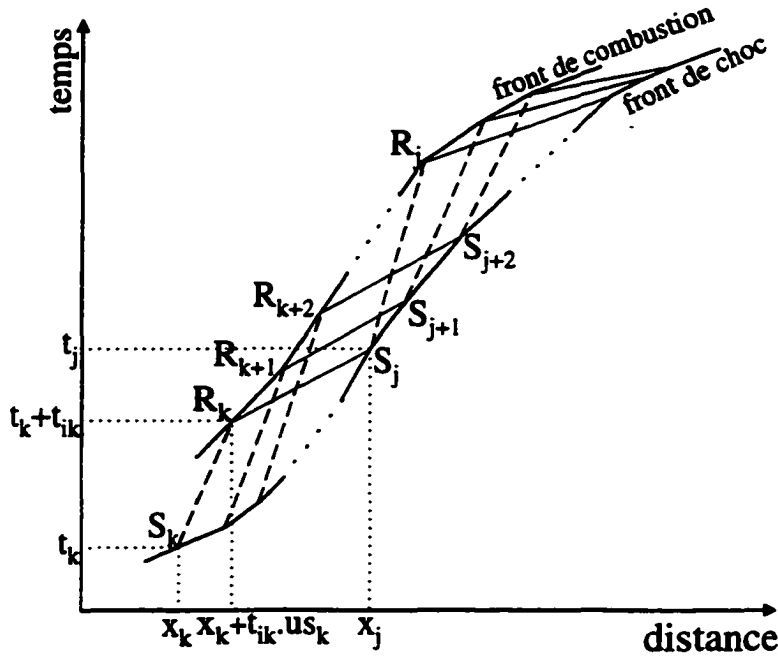


FIG. 5.12: Diagramme d'onde montrant schématiquement l'interaction choc-réaction.

De cette équation, le changement de célérité dans les gaz frais (zone d'induction), dû à la caractéristique est donné par :

$$\delta u_{k+1} = \frac{\delta p_{k+1}}{\rho_{s_{k+1}} a_{s_{k+1}}} . \quad (5.15)$$

La pente de la caractéristique est alors obtenue de $c_{s_{k+1}} + \sum_{j=1}^{k+1} \delta u_j$. De cette pente et de la position du point $k + 1$, on calcule la position de son intersection avec le choc à S_{j+1} dont la célérité à S_{j+1} est extrapolée en prolongeant la célérité du choc en S_j (par sa pente). Une nouvelle célérité est calculée de δu_{k+1} (figure 5.12).

Ce modèle permet d'établir la trajectoire du front de choc pour un mouvement du front de réaction donné.

5.3.3 Modèle couplé

Pour calculer la trajectoire couplée du front de choc avec la zone de combustion, le processus détaillé précédemment est répété de la manière suivante : (1) Le mouvement du front de choc est donné sur un certain temps, relativement petit et il constitue les conditions initiales du modèle. (2) D'un choc à une position discrète S_k , les particules entrent dans la zone d'induction avec une célérité u_{s_k} et réagissent après un temps d'induction t_{i_k} qui détermine

la position (distance-temps) du front de combustion en R_k . Sur toute la durée des conditions initiales, cette étape est réalisée. (3) Parallèlement, les caractéristiques émises de la zone de combustion à R_k sont calculées. Leur intersection avec le choc est à nouveau calculée à S_j et de nouvelles propriétés du front de choc sont obtenues. (4) Les étapes 2 à 4 sont alors répétées pour chaque nouvelle position du front de choc et de la zone de combustion. La convergence est réalisée pour une étape d'intégration relativement petite.

5.4 Validation du modèle

Le modèle a été validé avec les résultats numériques 1D obtenus par Eckett *et al.* (1997). Une source d'énergie forte est utilisée comme point source d'initiation, et en variant cette énergie, Eckett *et al.* (1997) ont pu produire trois cas distincts. L'évolution de la célérité, pour ces trois cas en fonction de la distance est présentée sur la figure 5.13.

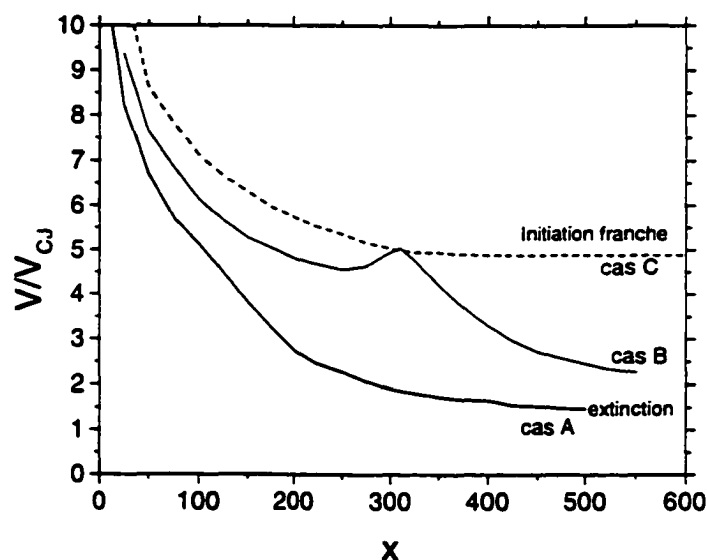


FIG. 5.13: Évolution de la célérité de l'onde de choc en fonction de la distance pour les trois cas (C : initiation franche, B : légère réinitiation et A : extinction) envisagés par Eckett *et al.* (1997).

Pour valider notre modèle, on utilise les conditions initiales correspondant à deux des trois cas en spécifiant, pour une courte durée fixée, l'allure du mouvement du front de choc en 1D. Dans ces deux cas, elle décroît. L'évolution du front de réaction et celle du front

de choc (découlant de la position et de la célérité de la zone de combustion), sont calculées numériquement grâce à l'algorithme présenté dans la section précédente. Ces cas sont montrés sur la figure 5.14. Pour le cas A, le diagramme d'onde (figure 5.14a) et l'évolution de la célérité

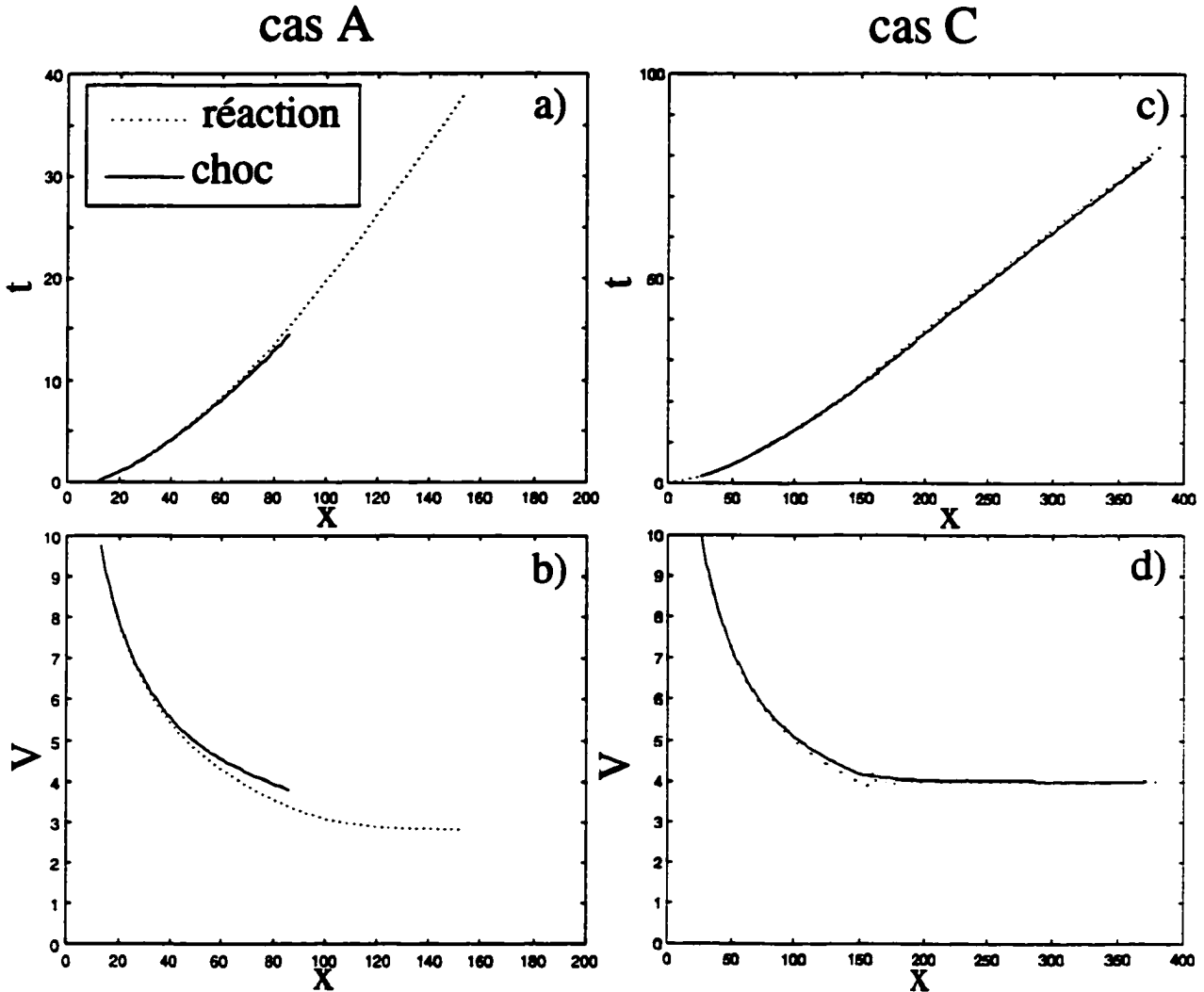


FIG. 5.14: Diagrammes d'onde (a et c) et évolutions de la célérité de l'onde (b et d) du front de choc et de réaction correspondant aux cas A et C de Eckett et al. (1997).

(figure 5.14b) montrent que le front de la zone de combustion est découplée immédiatement du front de choc, lorsque l'énergie d'initiation est trop petite. En ce qui concerne le cas C (figures 5.14c et 5.14d), l'initiation est assez forte pour générer un couplage rapide du front de choc avec la zone de combustion, et la détonation Chapman-Jouguet s'installe.

Tous ces résultats valident l'analyse numérique 1D de Eckett *et al.* (1997).

Le code appliqué aux conditions initiales du cas B ne présentait pas d'évolution semblant montrer une réinitiation mais ressemblait à une détonation stable après un court délai.

La ré-accélération du front de choc proposée par Ishii et Grönig (1997) et (1998) semble avoir pour origine un point situé dans la zone d'induction. À ce niveau, nous pouvons citer les travaux de Mazaheri (1997) qui, à l'aide d'un code numérique traduisant le mécanisme de formation d'une détonation initiée par une onde de souffle en un point, a montré un cas d'initiation critique de détonation présentant le même aspect que le cas B de Eckett. Les profils numériques de pression de Mazaheri (1997) correspondant à ce cas montrent nettement une augmentation de pression dans la zone d'induction supérieure à celle au plan du choc. Ce deuxième pic de pression pourrait être assimilé à la réinitiation du choc de Ishii et Grönig (1997) et (1998) issue de la théorie de Laderman et Oppenheim (1962).

5.5 Conclusion

Nous avons appliqué deux modèles de détonation instable (modèle de Ul'yanitskii avec les ondes de détonation galopantes et le modèle de Eckett concernant l'initiation directe d'une détonation). Le modèle établi par Ul'yanitskii n'est pas validé avec nos résultats expérimentaux. Par contre, il a été mis en évidence que le modèle d'Eckett prédisait l'extinction de l'onde de la détonation près du minimum de célérité dans la partie décroissante du cycle et que la détonation stuttering ne subissait pas d'extinction du tout.

En imposant une allure cyclique de célérité du front de choc, il est possible de déterminer les conditions d'existence d'une onde de détonation galopante par le couple amplitude-période.

Un modèle simple justifiant le couplage entre le front de choc et la zone de combustion a été présenté et sa validation a été en accord avec les résultats d'initiation directe déjà connus. Théoriquement, il se peut que, dans certaines conditions, la célérité de la zone de réaction rattrape la célérité du front de choc, même lors d'une décélération de ce choc.

Chapitre 6

Conclusion générale et propositions de travaux futurs

Nous avons utilisé un appareillage expérimental qui nous a permis de caractériser les propriétés de différents modes de propagation d'ondes de détonation dans les prémélanges $C_3H_8/5O_2$ dilués ou non par l'argon ou (et) par l'hélium. L'observation des différents modes a été possible en faisant varier la pression initiale sur un large domaine. Des mesures continues de la célérité du front de combustion ont été faites à l'aide de la technique de vélocimétrie Doppler micro-ondes. L'intérêt nouveau de cette technique résidait dans la propagation des ondes électromagnétiques qui était coaxiale.

Quatre modes de propagation ont été observés et les caractéristiques de ces régimes en terme de pression initiale, de diluant, de dilution, de longueur d'induction et d'énergie d'initiation ont été mises en évidence ; une focalisation sur le mode galopant a permis de déterminer plus précisément les conditions d'existence de ce mode hautement instable. Des arguments basés sur les temps d'induction calculés pour différents mélanges ont servi à proposer des explications quant à l'influence de la dilution et du diluant sur le mode galopant.

À la suite de cela, un modèle numérique simple basé sur le couplage entre le front de choc et la zone de réaction a été élaboré afin d'examiner et de prédire le comportement galopant en définissant les conditions initiales qui amènent à l'apparition d'une détonation galopante.

Au vu des résultats issus du code numérique, il a été trouvé que, pour certaines conditions d'initiation directes pour lesquelles la détonation semble se propager d'une manière

instable, l'allure de la détonation observée par le code n'est pas conforme au résultat attendu. Néanmoins, la plupart des cas ont été validés par le modèle. Partant du constat qu'un modèle numérique de détonations instables doit prendre en compte le couplage entre le front de choc et la zone de combustion, il serait intéressant d'élaborer un modèle qui incluerait également l'influence des paramètres cinétiques de la réaction d'oxydation dans les propriétés dynamiques de l'onde de détonation.

Bibliographie

- ABOUSEIF, G.E., TOONG, T.Y. (1982) *Theory of unstable one-dimensional detonations*, Combustion and Flame, vol. 45, p. 67–94
- ABOUSEIF, G.E., TOONG, T.Y. (1986) *Theory of unstable two-dimensional detonations : Genesis of the transverse waves*, Combustion and Flame, vol. 63, p. 191–207
- AKSAMENTOV, S.M., MANZHALEY, V.I., MITROFANOV, V.V. (1993) *Numerical modeling of galloping detonation*, Prog. in Astro. and Aero., vol. 153, p. 112–131
- BARTHEL, H.O., STREHLOW, R.A. (1966) *Wave propagation in one-dimensional reactive flows*, Physics of Fluids, vol. 9, n°10, p. 1896–1907
- BASU, S., FAY, J.A. (1959) *Ionisation in detonation waves*, VIIth Symposium (Int.) on Combustion, Butterworth Scientific Publications, London, p. 277–282
- BASU, S. (1960) *Ionization in seeded detonation waves*, Physics of Fluids, vol. 3, n°3, p. 456–463
- BAUER, P.A., PRESLES, H.N., HEUZE, O., BROCHET, C. (1986) *Measurements of cell lengths in the detonation front of hydrocarbon-oxygen and nitrogen mixtures at elevated initial pressures*, Combustion and Flame, vol. 64, p. 113–123
- BORISOV, A.A., LOBAN, S.A. (1977) *Detonation limits of hydrocarbon-air mixtures in tubes*, Fiz. Goreniya i Vzryva, vol. 13, n°5, p. 729–733
- BOURLIOUX, A., MAJDA, A.J. (1992) *Theoretical and numerical structure for unstable two-dimensional detonations*, Combustion and Flame, vol. 90, p. 211–229
- BOYD, T.J. Jr, FAGAN, P. (1955) *A microwave technique for measuring detonation velocities*, Proc. of the 2nd ONR Symposium on Detonation, Washington, D.C., p. 151–156
- BROCHET, C., BROSSARD, J., MANSON, N. (1960) *Célérité de propagation et particularités des détonations dans les mélanges stoechiométriques de propane-oxygène-azote*, C. R. Acad. Sc., Paris, vol. 250, p. 3949–3951
- BROCHET, C., LEYER, J.C., MANSON, N. (1961) *Phénomènes vibratoires dans les détonations dissociées*, C. R. Acad. Sc., Paris, vol. 253B, p. 621–623
- BROCHET, C., MANSON, N. (1961) *Ondes explosives et détonations instables dans les mélanges propane-oxygène-azote*, Colloque Int. du CNRS sur les ondes de détonation, Paris, p. 206–219
- BROCHET, C. (1962) *Les détonations instables dans les mélanges propane-oxygène-azote*, 87ème Congrès des Sociétés Savantes, Poitiers, p. 365–375

- BROCHET, C., BROSSARD, J., MANSON, N., PUJOL, Y., ROUZE, M. (1962) *Comparaison des valeurs calculées et observées des célérités des détonations : mélanges propane-oxygène-azote*, C. R. Acad. Sc., Paris, vol. 255, p. 1190-1192
- BROCHET, C. (1966) *Contribution à l'étude des détonations instables dans les mélanges gazeux*, Thèse de Doctorat ès Sciences, Université de Poitiers, France
- BROCHET, C., GUERRAUD, C., MANSON, N., VEYSSIERE, M. (1969) *Variation de la pression des gaz derrière le front des détonations dans les mélanges stricts propane-oxygène, influence du diamètre des tubes et de la pression initiale*, C. R. Acad. Sc., Paris, vol. 258, p. 361-364
- BROSSARD, J. (1958) *Etude des détonations dans les mélanges gazeux*, Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Poitiers, France
- BROSSARD, J., MANSON, N., PELHATE, M., VAUTHIER, C. (1966) *Utilisation de l'effet Doppler obtenu par réflexion d'ondes centimétriques sur le front de la détonation se propageant dans les mélanges gazeux*, C. R. Acad. Sc., Paris, vol. 263B, p. 593-596
- BROSSARD, J., MANSON, N., PELHATE, M., VAUTHIER, C. (1967) *Réflexion d'une onde électromagnétique sur le front d'onde de détonation dans les mélanges gazeux*, Journal de Physique, Tome 28, p. 487-496
- BUCKMASTER, J.D., LUDFORD, G.S.S. (1986) *The effect of structure on the stability of detonations I. Role of the induction zone*, XXIth Symposium (Int.) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, PA, p. 1669-1676
- BULL, D.C., ELSWORTH, J.E., HOOPER, G. (1978) *Initiation of spherical detonation in Hydrocarbon/Air mixtures*, Astronautica Acta., vol. 5, p. 997-1008
- BULL, D.C., ELSWORTH, J.E., SHUFF, P.J., METCALFE, E. (1982) *Detonation cell structures in Fuel/Air mixtures*, Combustion and Flame, vol. 45, p. 7-22
- BURCAT, A., LIFSHITZ, A., SCHELLER, K., SKINNER, G.B. (1971) *Shock-tube investigation of ignition in propane-oxygen-argon mixtures*, XIIIrd Symposium (Int.) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, p. 745-755
- CAMPBELL, C., WOODHEAD, D.W. (1926) *The ignition of gases by an explosion-wave. Part I. Carbon monoxide and hydrogen mixtures*, J. Chem. Soc., p. 3010-3021
- CAMPBELL, C., WOODHEAD, D.W. (1927) *Striated photographic records of explosion-waves*, J. Chem. Soc., p. 1572-1578
- CHAPMAN, D.L. (1899) *On the rate of explosion in gases*, Philos. Mag., vol. 47, p. 90-104
- CHUE, R.S., LEE, J.H., ZHANG, F., MAKHVILADZE, G.M. (1993) *On the structure of a pulsating detonation*, Russian Academy of Sciences, Institute for problems in mechanics, Moscow
- CLAVIN, P. (1997a) *Theory of gaseous detonations*, Prog. in Astro. and Aero., vol. 173, p. 311-326
- CLAVIN, P. (1997b) *Gallopings detonations*, Eds : M. Champion, et B. Deshaies, IUTAM Symp. on Combustion in Supersonic flows, Kluwer Academic Publishers, p. 335-345
- COOK, M.A., DORAN, R.L., MORRIS, G.J. (1955) *Measurement of detonation velocity by Doppler effect at three-centimeter wavelength*, J. Appl. Phys., vol. 26, n°4, p. 426-428

- DAGAUT, P., CATHONNET, M., BOETTNER, J.-C. (1991) *Kinetic of ethane oxidation*, Int. Journal of Chemical Kinetics, vol. 23, p. 437–455
- DAGAUT, P., CATHONNET, M., BOETTNER, J.-C. (1992) *Kinetics modeling of propane oxidation and pyrolysis*, Int. Journal of Chemical Kinetics, vol. 24, p. 813–837
- DENISOV, Yu.N. et TROSHIN, Ya.K. (1959) *Pulsating and spinning detonation of gaseous mixtures in tubes*, Doklady Akad. Nauk. SSSR, vol. 125, p. 110–113
- DENISOV, Yu.N. et TROSHIN, Ya.K. (1960) *Structure of gaseous detonation in tubes*, Z. Tech. Phys., vol. 30, p. 450–459
- DENISOV, Yu.N. et TROSHIN, Ya.K. (1962) *On the mechanism of detonation combustion*, VIIIth Symposium (Int.) on Combustion, Williams & Wilkins Co., Baltimore, Md., p. 600–610
- DESBORDES, D., BRISOT, D., GUERRAUD, C. (1989) *Taille et régularité de la structure du front de la détonation dans les gaz. Corrélation avec le diamètre critique de transmission de la détonation*, Ann. Phys. Fr., vol. 14, p. 629–635
- DESBORDES, D. (1990) *Aspects stationnaires et transitoires de la détonation dans les gaz : relation avec la structure "cellulaire" du front*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France
- DESBORDES, D., GUERRAUD, C., HAMADA, L. et PRESLES, H.N. (1993) *Failure of the classical dynamic parameters relationships in highly regular cellular detonation systems*, Prog. in Astro. and Aero., vol. 153, p. 347–359
- DÖRING, W. (1943) *On detonation processes in gases*, Ann. Phys. Dtsch vol. 43, p. 421–436
- DONATO, M. (1982) *The influence of confinement on the propagation of near limit detonation waves*, Thèse de Ph.D., McGill University, Montreal, Canada
- DORMAL, M., LIBOUTON, J.-C., VAN TIGGELEN, P.J. (1979) *Evolution of induction time in detonation cells*, Acta. Astronautica, vol. 6, p. 875–884
- DORMAL, M., LIBOUTON, J.-C., VAN TIGGELEN, P.J. (1983) *Etude expérimentale des paramètres à l'intérieur d'une maille de détonation*, Explosifs, p. 76–94
- DOVE, J.E., WAGNER, H. G. (1962) *A photographic investigation of the mechanism of spinning detonation*, VIIIth Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Williams & Wilkins Co., Baltimore, Md, p. 589–600
- DUFF, R.E., KNIGHT, H.T., WRIGHT, H.R. (1954) *Some detonation properties of acetylene gas*, J. Chem. Phys., vol. 22, n°9, p. 1618–1619
- DUPRÉ, G., KNYSTAUTAS, R., LEE, J.H.S. (1986) *Near-limit propagation of detonation in tubes*, "Dynamics of Explosions", Prog. in Astro. and Aero., Ed. par J.R. Bowen, J.C. Leyer et R.I. Soloukhin, vol. 106, p. 244–259
- DUPRÉ, G., PÉRALDI, O., LEE, J.H.S., KNYSTAUTAS, R. (1988) *Propagation of detonation waves in an acoustic absorbing walled tube*, AIAA, Prog. in Astro. and Aero., ed. par A.L. Kuhl, J.R. Bowen, J.C. Leyer et A.A. Borisov, vol. 114, p. 248–263

- DUPRÉ, G., LEE, J.H.S., KNYSTAUTAS, R., PÉRALDI, O. (1989) *Sensibilité à la détonation de divers mélanges gazeux explosifs : Hydrazine, hydrogène, et hydrocarbures/air ou oxygène*, Ann. Phys. Fr., vol. 14, p. 607–621
- DUPRÉ, G., JOANNON, J., KNYSTAUTAS, R., LEE, J.H.S. (1990) *Unstable detonations in the near-limit regime in tubes*, XXIIIrd Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, p. 1813–1820
- DUPRÉ, G., PÉRALDI, O., JOANNON, J., LEE, J.H.S., KNYSTAUTAS, R. (1991) *Limit criterion of detonation in circular tubes*, “Dynamics of Detonations and Explosions”, AIAA, Prog. in Astro. and Aero., ed. par A.L. Kuhl, J.-C. Leyer, A.A. Borisov and W.A. Sirignano, vol. 133, p. 156–169
- ECKETT, C.A., QUIRK, J.J., SHEPHERD, J.E. (1997) *An analytical model for direct initiation of gaseous detonations*, dans : Shock Waves, Proceedings of the 21st International Symposium on Shock Waves, AFP Houwing, editor-in-chief, Great Keppel Island, Australia (CD-ROM)
- EDWARDS, D.H., JOB, E.M., LAWRENCE, T.R. (1962) *Observations on gaseous detonation waves using a microwave interferometer*, Nature, Lond., vol. 195, n°4839, p. 372–373
- EDWARDS, D.H., JONES, T.G., PRICE, B. (1963) *Observations on oblique shock waves in gaseous detonations*, J. Fluid Mech., vol. 17, p. 21–32
- EDWARDS, D.H., LAWRENCE, T.R. (1965) *Ionisation measurements in detonation waves*, Proc. of the Roy. Soc. A, vol. 286, p. 415–439
- EDWARDS, D.H. (1969) *A survey of recent work on the structure of detonation waves*, XIIth Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, p. 819–828
- EDWARDS, D.H., HOOPER, G., MEDDINS, R.J. (1970) *Microwave velocity measurements of marginal detonation waves*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 3, p. 1130–1133
- EDWARDS, D.H., HOOPER, G., COLLYER, A.A. (1971) *Ionisation measurements in reactive shock and detonation waves using microwave techniques*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 11, p. 155–166
- EDWARDS, D.H., HOOPER, G., MORGAN, J.M. (1974) *A study of unstable detonations using a microwave interferometer*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 7, p. 242–248
- EDWARDS, D.H., MORGAN, J.M. (1977) *Instabilities in detonation waves near the limits of propagation*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 10, p. 2377–2387
- EDWARDS, D.H., THOMAS, G.O., NETTLETON, M.A. (1979) *The diffraction of a planar detonation wave at an abrupt area change*, J. Fluid Mech., vol. 95, p. 79–96
- ELSWORTH, J.E., SHUFF, P.J., UNGUT, A. (1984) *“Galloping” gas detonations in the spherical mode*, “Dynamics of Shock Waves, Explosions, and Detonations”, AIAA, Prog. in Astro and Aero., ed. par J.R. Bowen, N. Manson, A.K. Oppenheim et R.I. Soloukhin, vol. 94, p. 130–150
- ERPENBECK, J.J. (1964) *Stability of idealized detonations*, Physics of Fluids, vol. 7, p. 684–696
- ERPENBECK, J.J. (1970) *Nonlinear theory of unstable two-dimensionnal detonation*, Physics of Fluids, vol. 13, n°8, p. 2007–2026
- FAY, J.A. (1952) *A mechanical theory of spinning detonation*, J. Chem. Phys., vol. 20, n°6, p. 942–950

- FICKETT, W.A., DAVIS, W.A. (1979) *Detonation*, Berkeley : University of California Press
- GARCIN, G. (1964) *Mesures de vitesses par effet Doppler en ondes millimétriques*, Ann. Phys., Tome 9, p. 377-383
- HEY, H.S., PINSON, J.T., SMITH, P.G. (1957) *A radio method of determining the velocity of a shock wave*, Nature, vol. 179, p. 1184-1185
- HOOPER, G. (1972) *Microwave measurement of electron density in a plasma column contained in a dielectric tube*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 5, p. 81-85
- HOOPER, G. (1973) *Microwave cavity measurements of electron densities in a shock tube*, J. Phys. D : Appl. Phys., vol. 6, p. 456-464
- ISHII, K., GRÖNIG, H. (1997) *A study on instabilities of detonation waves at low pressures, dans Shock Waves*, Proceedings of the 21st International Symposium on Shock Waves, AFP Houwing, editor-in-chief, Great Keppel Island, Australia (CD-ROM)
- ISHII, K., GRÖNIG, H. (1998) *Behavior of detonation waves at low pressures*, Shock Waves, vol. 8, p. 55-61
- JOUGUET, E. (1905) *On the propagation of chemical reaction in gases*, J. de Mathématiques Pures et Appliquées, vol. 1, p. 347
- KAILASANATH, K., ORAN, E.S., BORIS, J.P., YOUNG, T.R. (1985) *Determination of detonation cell size and the role of transverse waves in two-dimensional detonations*, Combustion and Flame, vol. 61, p. 199-209
- KEE R.J., RUPLEY F.M. and MILLER J.A. (1989) *Chemkin-II : A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas phase chemical kinetics*, Sandia report Sand 89-8009B.
- KLEIN, R. (1995) *Analysis of accelerating detonation using large activation energy asymptotics*, Journal de Physique IV, supplément au Journal de Physique III, vol. 5, p. 443-457
- KNYSTAUTAS, R., LEE, J.H.S., MOEN, I., WAGNER, H. Gg. (1978) *Direct initiation of spherical detonation by a hot turbulent gas jet*, XVIIth Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, p. 1235-1245
- KNYSTAUTAS, R., LEE, J.H.S., GUIRAO, C.M. (1982) *The critical tube diameter for detonation failure in hydrocarbon-air mixtures*, Combustion and Flame, vol. 48, p. 63-83
- KNYSTAUTAS, R., GUIRAO, C., LEE, J.H.S., SULMITRAS, A. (1984) *Measurements of cell size in hydrocarbon-air mixtures and predictions of critical tube diameter, critical initiation energy, and detonability limits*, "Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations", AIAA, Prog. in Astro. and Aero., ed. J.R. Bowen, N. Manson, A.K. Oppenheim, R.I. Soloukhin, vol. 94, p. 23-37
- KOCH, B. (1953) *Reflexion de micro-ondes par des phénomènes de détonations*, C. R. Acad. Sc., Paris, vol. 236, p. 661-663
- KOGARKO, S.M., ZEL'DOVICH, Ya.B. (1948) *Detonations of gaseous mixtures*, Dokl. Akad. Nauk, USSR, vol. 63, p. 553-556
- KORBEINIKOV, V.P. (1969) *The problem of point explosion in a detonating gas*, Astro. Acta, vol. 14, p. 411-419

- KOROBENIKOV, V.P. (1973) *Problems of the theory of a point explosion in gases*, Akademija nauk., SSSR, Matematicheskij Institut
- KUMAR, R.K. (1990) *Detonation cell widths in hydrogen-oxygen-diluent mixtures*, Combustion and Flame, vol. 80, p. 157-169
- LADERMAN, A.J., OPPENHEIM, A.K. (1962) *Initial flame acceleration in a explosive gas*, Proc. of the Roy. Soc. A, vol. 268, p. 153-180
- LEE, J.H.S., RAMAMURTHI, K. (1976) *On the concept of the critical size of a detonation kernel*, Combustion and Flame, vol. 27, p. 331-340
- LEE, J.H.S., MATSUI, H. (1977) *A comparison of the critical energies for direct initiation of spherical detonations in Acetylene-Oxygen mixtures*, Combustion and Flame, vol. 28, p. 61-66
- LEE, J.H.S. (1977) *Initiation of gaseous detonation*, Ann. Rev. Phys. Chem., vol. 28, p. 75-104
- LEE, J.H.S., KNYSTAUTAS, R., YOSHIKAWA, N. (1978) *Photochemical initiation of gaseous detonations*, Acta. Astronaut., vol. 5, p. 971-982
- LEE, J.H.S., KNYSTAUTAS, R., GUIRAO, C.M. (1982) *The link between cell size, critical tube diameter, initiation energy and detonability limits*, dans Fuel-Air Explosions, ed. par J.H.S. Lee et C.M. Guirao, University of Waterloo Press, Waterloo, Canada, p. 157-187
- LEE, J.H.S. (1984) *Dynamic parameters of gaseous detonations*, Ann. Rev. of Fluid Mech., vol. 16, p. 311-336
- LEE, J.J. (1992) *Development of a broadband microwave interferometer for diagnostic measurements of detonations*, Mémoire de Maîtrise de Physique, McGill University, Montréal, Canada
- LEE, J.J., DUPRÉ, G., KNYSTAUTAS, R., LEE, J.H.S. (1995) *Doppler interferometry study of unstable detonations*, Shock Waves, vol. 5, p. 175-181
- LIBOUTON, J.-C., DORMAL, M., VAN TIGGELEN, P.J. (1975) *The role of chemical kinetics on structure of detonation waves*, XVth Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, p. 79-86
- LIBOUTON, J.-C., DORMAL, M., VAN TIGGELEN, P.J. (1981a) *Reinitiation process at the end of the detonation cell*, "Gasdynamics of Detonations and Explosions", Prog. in Astro. and Aero., ed. par J.R. Bowen, N. Manson, A.K. Oppenheim, R.I. Soloukhin, vol. 75, p. 358-369
- LIBOUTON, J.-C., JACQUES, A., VAN TIGGELEN, P.J. (1981b) *Cinétique, structure et entretien des ondes de détonations*, Colloque International Berthelot-Vieille-Mallard-Le Chatelier, First Specialists Meeting (Int.) of the Combustion Institute, Université de Bordeaux I, France, 20-24 Juillet 1981, ed. par la section française du Combustion Institute, Tome II, p. 437-442
- LIBOUTON, J.-C. (1983) *Influence de la cinétique sur les limites de détonation*, Explosifs, n°4, p. 143-151
- MANSON, N. (1946) *Sur la structure des ondes explosives dites hélicoïdales dans les mélanges gazeux*, C. R. Acad. Sc., Paris, vol. 222, p.46
- MANSON, N., BROCHET, C., BROSSARD, J., PUJOL, Y. (1963) *Vibratory phenomena and instability of self-sustained detonations in gases*, IXth Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Academic Press Inc., NY, p. 461-469

- MANZHALEY, V.I., MITROFANOV, V.V., SUBBOTIN, V.A. (1974) *Measurements of heterogeneous detonation fronts in channels with gaseous mixtures of increasing pressure*, Fiz. Goreniya i Vzryva, vol. 10, p. 102–110
- MANZHALEY, V.I. (1977) *Concerning the fine structure of the front in gaseous detonation*, Fiz. Goreniya i Vzryva, vol. 13, p. 470–473
- MATSUI, H., LEE, J.H. (1978) *On the measure of the relative detonation hazards of gaseous fuel-oxygen and air mixtures*, XVIIth Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, p. 1269–1280
- MAZAHARI, K. (1997) *Mechanism of the onset of detonation in blast initiation*, Thèse de doctorat, Université McGill, Montréal, CANADA
- MICHELS, H.J., MUNDAY, G., UBBELOHDE, A.R. (1970) *Detonation limits in mixtures of oxygen and homologous hydrocarbons*, Proc. of the Roy. Soc. A., vol. 319, p. 461–477
- MITROFANOV, V.V., SOLOUKHIN, R.I. (1965) *The diffraction of multifront detonation waves*, Soviet Physics Doklady, vol. 9, p. 1055–1058
- MOEN, I.O., DONATO, M., KNYSTAUTAS, R., LEE, J.H. (1981) *The influence of confinement on the propagation of detonations near the detonability limits*, XVIIIth Symposium (Int.) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, p. 1615–1622
- MOEN, I.O., FUNK, J.W., WARD, S.A., RUDE, G.M., THIBAUT, P.A. (1984) *Detonation length scales for fuel-air explosives*, "Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations" : AIAA, Prog. in Astro. and Aero., ed. par J.R. Bowen, N. Manson, A.K. Oppenheim, R.I. Soloukhin, vol. 94, p. 55–79
- MOEN, I.O., SULMITRAS, A., THOMAS, G.O., BJERKETVEDT, D., THIBAUT, P.A. (1985) *Influence of cellular regularity on the behavior of gaseous detonations*, "Gasdynamics of Explosions and Detonations", Prog. in Astro. and Aero., ed. par J.R. Bowen, J.C. Leyer and R.I. Soloukhin, vol. 106, p. 220–243
- MOORADIAN, A.J., GORDON, W.E. (1951) *Gaseous detonation. I. Initiation of detonation*, J. Chem. Phys., vol. 19, n°9, p. 1166–1172
- MORGAN, J.M. (1976) *Initiation and stability of free and confined detonations*, Thèse de Ph.D, University College of Wales, Aberystwyth, England
- OPPENHEIM, A.K., MANSON, N., WAGNER, H.G. (1963) *Recent progress in detonation research*, AIAA Journal, vol. 1, p. 2243–2252
- REYNOLDS, W. (1986) *The element potential method for chemical equilibrium analysis : Implementation of the interactive program STANJAN, Version 3*, Department of Mechanical Engineering, Stanford University
- ROLLER, S.F., SHEPHERD, J.E. (1982) *Predictions of detonability of hydrogen-air-steam mixtures*, Proc. of the 2nd Intl. Conf. on the impact of hydrogen on water reactor safety, Albuquerque, p. 1007
- SAINT-CLOUD, J.-P. (1971) *Contribution à l'étude de la propagation des détonations autonomes instables dans les mélanges $C_3H_8 + 5O_2 + 10N_2$* , Thèse de Doctorat de 3ème cycle, Université de Poitiers, France

- SAINT-CLOUD, J.-P., GUERRAUD, C., BROCHET, C., MANSON, N. (1972) *Quelques particularités des détonations très instables dans les mélanges gazeux*, Astro. Acta., vol. 17, p. 487-498
- SCHOTT, G.L. (1965) *Observations of the structure of spinning detonation*, Physics of Fluids, vol. 8, n°5, p. 850-865
- SEDOV, L.I. (1972) *Similarity and dimensional analysis in mechanics*, Nauka, Moscou
- SHCHELKIN, K.I. (1959) *Two cases of unstable combustion*, Soviet Physics JETP, vol. 36(9), p. 416-420
- SHCHELKIN, K.I., TROSHIN, Ya.K. (1963) *Non-stationary phenomena in the gaseous detonation front*, Combustion and Flame, vol. 7, p. 143-151
- SHCHELKIN, K.I., TROSHIN, Ya.K. (1965) *Gasdynamics of combustion*, MONO BOOK Corp., Baltimore, Md
- SHCHELKIN, K.I. (1966) *Instability of combustion and detonation of gases*, Soviet Physics Uspekhi, vol. 8, n°5, p. 780-797
- SHEPHERD, J.E., MOEN, I.O., MURRAY, S.B., THIBAUT, P.A. (1986) *Analyses of the cellular structure of detonations*, XXIst Symposium (Int.) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, p. 1649-1658
- SHEPHERD, J.E., TIESZEN, S.R. (1986) *Detonation cellular structure and image processing*, XXIst Symposium (Int.) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, Pa
- STREHLOW, R.A. (1968a) *Fundamentals of combustion*, International Textbook Company, Scranton, Penn.
- STREHLOW, R.A. (1968b) *Gas phase detonations : Recent developments*, Combustion and Flame, vol. 12, p. 81-101
- STREHLOW, R.A., ENGEL, C.D. (1969) *Transverse waves in detonation. II. Structure and spacing in H_2-O_2 , $C_2H_2-O_2$, $C_2H_4-O_2$ and CH_4-O_2 systems*, AIAA J., vol. 7, n°3, p. 492
- TAN, Y. (1994) *Cinétique de combustion du gaz naturel : étude expérimentale et modélisation*, Thèse de doctorat, Orléans
- TAYLOR, G.I. (1950) *The formation of a blast wave by a very intense explosion. I. Theoretical discussion* Proc. of the Roy. Soc. A, vol. 201, p. 159-174
- TIESZEN, S.R., STAMPS, D.W., WESTBROOK, C.K., PITZ, W.J. (1991) *Gaseous hydrocarbon-air detonations*, Combustion and Flame, vol. 84, p. 376-390
- TOONG, T.Y. (1963) *Ionization in gaseous detonation waves*, Prog. in Astro. and Aero., vol. 12, p. 285-298
- UBBELOHDE, A.R., F.R.S., MUNDAY, G. (1969) *Some current problems in the marginal detonation of gases*, XIIth Symposium (Int.) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, p. 809-817
- UL'YANITSKII, V.Yu. (1980a) *Closed model of direct initiation of gas detonation taking account of instability. I. Point initiation*, Fiz. Goreniya i Vzryva, vol. 16, n°3, p. 101-113

- UL'YANITSKII, V.Yu. (1980b) *Closed model of direct initiation of gas detonation taking account of instability. II. Nonpoint initiation*, Fiz. Goreniya i Vzryva, vol. 16, n°4, p. 79–89
- UL'YANITSKII, V.Yu. (1981a) *Galloping mode in a gas detonation*, Fiz. Goreniya i Vzryva, vol. 17, n°1, p. 118–124
- UL'YANITSKII, V.Yu. (1981b) *Role of "flashing" and transverse-wave collisions in the evolution of a multifrontal detonation wave structure in gases*, Fiz. Goreniya i Vzryva, vol. 17, n°2, p. 127–133
- URTIEW, P.A., OPPENHEIM, A.K. (1966) *Experimental observations of the transition to detonation in an explosive gas*, Proc. of the Roy. Soc. A, vol. 295, n° 1440, p. 13–28
- URTIEW, P.A., OPPENHEIM, A.K. (1968) *Transverse flame-shock interactions in an explosive gas*, Proc. of the Roy. Soc. A, vol. 304, p. 379–385
- VANDERMEIREN, M., VAN TIGGELEN, P.J. (1984) *Cellular structure in detonation of acetylene-oxygen mixtures*, *Dynamics of Shock Waves, Explosions and Detonations*, ed. par J.R. Bowen, N. Manson, A.K. Oppenheim and R.I. Soloukhin, Prog. in Astro. and Aero., vol. 94, p. 104–117
- VAN TIGGELEN, A., BURGER, J., CLEMENT, G., DE SOETE, G., FEUGIER, A., KARR, C., MONNOT, G. (1968) *Oxydations et combustions*, Publications de l'Institut Francais du Pétrole, Ed Technip.
- VASILIEV, A.A., NIKOLEAV, Yu.A. (1976) *Model of the nucleus of a multifront gas detonation*, Fizika Goreniya i Vzryva, vol. 12, n° 5, p. 744–754
- VASILIEV, A.A., NIKOLAEV, Yu. (1978) *Closed theoretical model of a detonation cell*, Acta Astronaut., vol. 5, p. 983–996
- VASILIEV, A.A. (1987) *Near-limiting regimes of gaseous detonation*, Fiz. Goreniya i Vzryva, vol. 23, n°3, p. 121–126
- VASILIEV, A.A. (1991) *The limits of stationary propagation of gaseous detonation*, *Dynamic Structure of Detonation in Gaseous and Dispersed Media*, ed. par A.A. Borissov, Kluwer Academic Publishers, p. 27–49
- VASILIEV, A.A. (1994) *Near-limiting detonation in channels with porous walls*, Fiz. Goreniya i Vzryva, vol. 30, n°1, p. 101–106
- VOITSEKHOVSKII, B.V., MITROFANOV, V.V., TOPCHIYAN, M.E. (1966) *Structure of the detonation front in gases*, Fiz. Goreniya i Vzryva, vol. 5, n°3, p. 385–395
- VOITSEKHOVSKII, B.V., MITROFANOV, V.V., TOPCHIAN, M.E. (1969) *Investigation of the structure of detonation waves in gases*, XIIth Symposium (Int.) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, p. 829–837
- VON NEUMANN, J. (1942) *Theory of detonation waves*, John Von Neumann collected works 6, ed. A.J. Taub, MacMillan, NY, Prog. Rep. n°238
- WESTBROOK, C.K., URTIEW, P.A. (1982) *Chemical kinetic prediction of critical parameters in gaseous detonations*, XIXth Symposium (Int.) on Combustion, the Combustion Institute, Pittsburgh, Pa, p. 615–623

- WESTBROOK, C.K. (1982) *Chemical kinetics of hydrocarbon oxidation in gaseous detonations*, Combustion and Flame, vol. 46, p. 191–210
- WESTBROOK, C.K., PITZ, W.J., URTIEW, P.A. (1984) *Chemical kinetics of propane oxidation in gaseous detonations*, AIAA, Prog. in Aero. and Astro., vol. 94, p. 151–174
- WESTBROOK, C.K., PITZ, W.J. (1984) *A comprehensive chemical kinetic reaction mechanism for oxidation and pyrolysis of propane and propene*, Comb. Sci. and Tech., vol. 37, p. 117–152
- WHITE, D.R. (1961) *Turbulent structure of gaseous detonation*, Physics of Fluids, vol. 4, p. 465
- WILLIAMS, D.N., BAUWENS, L., ORAN, E.S. (1996) *A numerical study of the mechanisms of self-reignition in low-overdrive detonations*, Shock Waves, vol. 6, p. 93–110
- YAMAMURA, H., SAITO, K. (1973) *Microwave reflection from detonation waves in equimolar $C_2H_2 - O_2$ at low pressures*, Combustion and Flame, vol. 20, p. 59–69
- ZEL'DOVICH, Ya.B. (1940) *On the theory of the propagation of detonation in gaseous systems*, Soviet Physics J.E.T.P., vol. 10, p. 542
- ZEL'DOVICH, Ya.B., KOGARKO, S.M., SEMENOV, N.N. (1956) *An experimental investigation of spherical detonation in gases*, Soviet Physics-Technical Physics, vol. 1, n°8, p. 1689–1713

ANNEXES

Annexe A

Circuit électronique relié à la photodiode

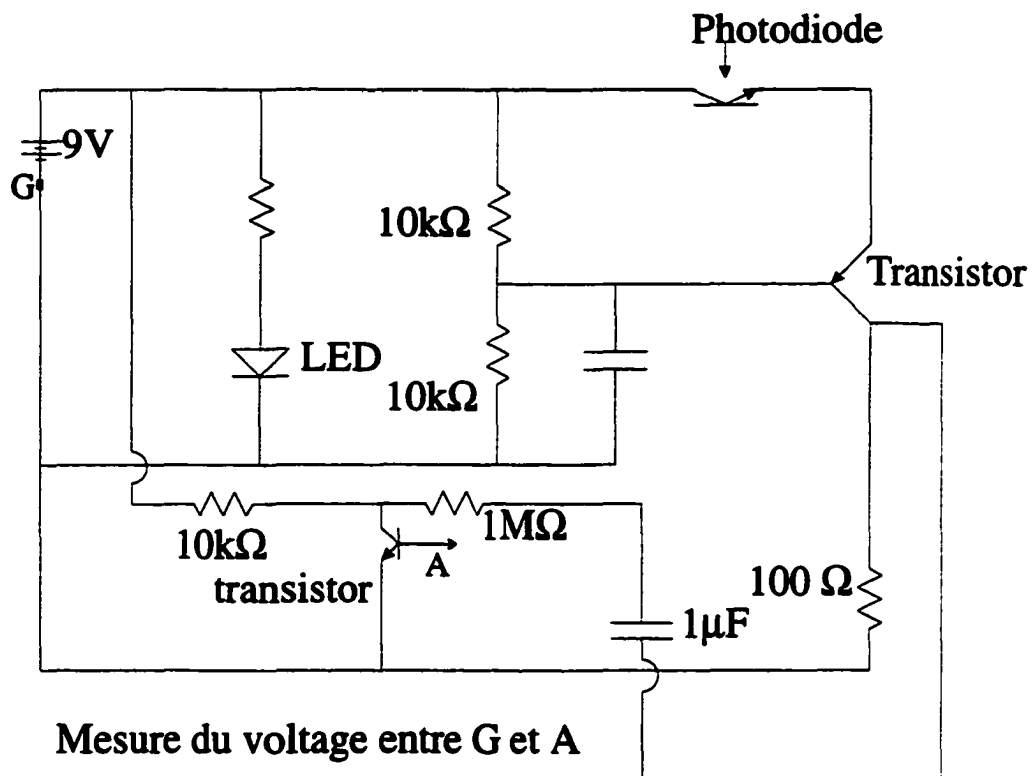


FIG. A.1: Circuit électronique permettant de visualiser le signal de la photodiode.

Annexe B

Programme MATLAB pour le calcul de la célérité de l'onde de combustion en fonction du temps ou de la distance

```
function vite3( DataFile )

% Fonction pour importer les données en format binaire du LeCroy 9304A
% dans :
% DataFile : input file w. binary data
%-----
% Définition des variables :

% InData : Données juste après l'importation
% Data : Données après équilibrage
% FData : Données filtrées
% N : Nombre de points enregistrés
% M : Nombre de points utilisés
% ta : temps absolu
% tps : Temps associé à la célérité
% Vite : célérité à un temps donné
% d : Distance
% Vd : célérité à une distance donnée
% I : Abscisse de la FFT dans la fenêtre choisie
% z : Résultat de la FFT
% freq : Fréquence de la FFT
% Don : Données filtrées en boucle jusqu'à l'ordre de la FFT (ws)
% Donn : Données filtrées en boucle jusqu'à l'ordre de la FFT (ws)
%-----
```


% Définition des constantes

```
fs = 2.5E6 ;           % fréquence de l'échantillon
Wcni = 40E3 * 2 / fs ; % fréquence de coupure basse
Wcni = 400E3 * 2 / fs ; % fréquence de coupure haute
dta = 1 / fs ;         % Intervalle de temps absolu
Lambda = 3E8 / 9.65E9 ; % longueur d'onde
Vscale = 40 / 28 ;     % facteur d'échelle verticale
Q = 5328 ;             % Nombre de points à éliminer au début de l'enregistrement
R = 6275 ;             % Nombre de points à éliminer à la fin de l'enregistrement
O = 1024 ;             % Ordre/2 de la FFT
l = 512 ;              % fenêtre temporelle
ws = 1/2 ;             % Incrémentation de la boucle de la FFT
C = 1/4 ;              % Incrémentation doublée de la boucle de la FFT
```

%

% Fonction principale

% Ouvrir et lire les données initiales, puis afficher le nombre de points utilisables (M)

```
FileID = fopen(DataFile,'r');
[InData, N] = fread(FileID,'schar');
M = N - Q - R
```

% Transmission réelle des données du LeCroy

```
Data(1 : M) = InData(Q + 1 : N - R). * Vscale;
```

% Axe du temps

```
ta = dta : dta : M * dta;
```

% Filtrage des données

```
[B, A] = CHEBY1(4, 0.5, [Wcni, Wcni]);
FData = FILTFILT(B, A, Data);
```

% Afficher le signal brut

```
figure;
plot( ta( 1 : length( Data ) ), Data );
xlabel('Temps (s)');
ylabel('Unités arbitraires');
```

```

% Application de la Fast Fourier Transform pour avoir les fréquences
% puis calcul de la célérité

k = 1;
for i = 1 : ws : M - l + 1,
    for a = 1 : (2 * O/l),
        Don((l * (a - 1)) + i : l * (a - 1) + i + l - 1) = FData(i : i + l - 1);
    end;
    z = fft(Don(i : i + (2 * O/l) * l - 1), 2 * O);
    [Y, I] = max(z);
    freq(k) = (I/O) * fs/2;
    if ((freq(k)) > (135E + 3)),
        for L = i : C : i + l - 1,
            for b = 1 : (2 * O/C),
                Donn((C * (b - 1)) + i : C * (b - 1) + i + C - 1) = FData(i : i + C - 1);
            end;
            v = fft(Donn(i : i + (2 * O/C) * C - 1), 2 * O);
            [Y, I] = max(v);
            freq(k) = (I/O) * fs/2;
            j = i + C/2 - 1;
            vite(k) = 0.5 * Lambda * freq(k);
            tps(k) = j * dta;
            k = k + 1;
        end;
    else
        j = i + l/2 - 1;
        vite(k) = 0.5 * Lambda * freq(k);
        tps(k) = j * dta;
        k = k + 1;
    end;
end;
% Afficher la courbe donnant la célérité en fonction du temps

figure;
subplot( 2, 1, 1 );
plot( tps , vite );
AXIS([0 0.02 0 4000]);
xlabel('Temps (s)');
ylabel('célérité (m/s)');
% Définition des axes

```

```
% Calcul de la célérité de l'onde de combustion en fonction de la distance par la méthode  
% du trapèze
```

```
d(1) = trapz(tps(1 : 2), vite(1 : 2));  
for i = 2 : length(vite) - 1,  
    d(i) = trapz(tps(i : i + 1), vite(i : i + 1)) + d(i - 1);  
end;  
% Afficher la courbe donnant la célérité en fonction de la distance
```

```
subplot( 2, 1, 2 );  
plot( d, vite(1 : length( d )) );  
AXIS([0 25 0 4000]);  
xlabel('Distance (m)');  
ylabel('célérité (m/s)');
```

```
% Définition des axes
```

Annexe C

Mécanisme d'oxydation du propane utilisé dans le programme CHEMKIN pour la détermination des délais d'induction

Les réactions élémentaires données dans le tableau ci-après fournissent les constantes de vitesse k :

$$k = AT^n \exp(-E_a/RT)$$

où A est le facteur pré-exponentiel en $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ et E_a , l'énergie d'activation en $J\cdot\text{mol}^{-1}$. Les réactions faisant intervenir des espèces contenant C_x avec x supérieur ou égal à 4 ont été éliminées.

IC_3H_7 , NC_3H_7 , AC_3H_4 , SCH_2 , C_3H_3 , $\text{C}_3\text{H}_4\text{c}$, PC_3H_4 , AC_3H_5 , SC_3H_5 et TC_3H_5 sont respectivement le radical iso-propyl ($\text{CH}_3\text{-CH}\cdot\text{-CH}_3$), le radical normal-propyl ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\cdot$), l'allène ou propanediène ($\text{CH}_2\text{=C=CH}_2$), le méthylène singulet, le propargyle, le cyclopropène, le propyne (ou méthylacétylène), le radical allyle ($\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\cdot$), le 2-méthyl vinyle ($\text{CH}_2\text{=C}\cdot\text{-CH}_3$) et le 1-méthyl vinyle ($\text{CH}\cdot\text{=CH-CH}_3$).

Réaction	A	n	E _a
H + H + M <=> H2 + M	7.310E+17	-1.0	0.0
O + O + M <=> O2 + M	1.140E+17	-1.0	0.0
O + H + M <=> OH + M	6.200E+16	-0.6	0.0
H2 + O2 <=> OH + OH	1.700E+13	0.0	47780.0
O + H2 <=> OH + H	3.870E+04	2.7	6260.0
H + O2 <=> OH + O	1.900E+14	0.0	16812.0
H + O2 + M <=> HO2 + M	8.000E+17	-0.8	0.0
H + OH + M <=> H2O + M	8.615E+21	-2.0	0.0
H2 + OH <=> H2O + H	2.161E+08	1.51	3430.0
H2O + O <=> OH + OH	1.500E+10	1.14	17260.0
HO2 + OH <=> H2O + O2	2.890E+13	0.0	-497.0
HO2 + O <=> OH + O2	1.810E+13	0.0	-400.0
H + HO2 <=> H2 + O2	6.620E+13	0.0	2130.0
H + HO2 <=> OH + OH	4.951E+13	0.0	143.0
H + HO2 <=> H2O + O	3.010E+13	0.0	1721.0
HO2 + HO2 <=> H2O2 + O2	4.075E+02	3.321	1979.0
OH + OH <=> H2O2	1.329E+16	-1.462	61.0
H2O2 + OH <=> HO2 + H2O	5.800E+14	0.0	9557.0
H2O2 + H <=> HO2 + H2	1.700E+12	0.0	3750.0
H2O2 + H <=> H2O + OH	1.000E+13	0.0	3590.0
H2O2 + O <=> HO2 + OH	2.800E+13	0.0	6400.0
CO + HO2 <=> CO2 + OH	1.500E+14	0.0	23650.0
CO + OH <=> CO2 + H	4.400E+06	1.5	-740.0
CO + O + M <=> CO2 + M	2.830E+13	0.0	-4540.0
CO + O2 <=> CO2 + O	2.530E+12	0.0	47700.0
HCO + M <=> H + CO + M	1.850E+17	-1.0	17000.0
HCO + OH <=> CO + H2O	1.000E+14	0.0	0.0
HCO + O <=> CO + OH	3.000E+13	0.0	0.0
HCO + O <=> CO2 + H	3.000E+13	0.0	0.0
HCO + H <=> CO + H2	7.224E+13	0.0	0.0
HCO + O2 <=> CO + HO2	4.723E+12	0.0	250.0
HCO + CH3 <=> CO + CH4	1.200E+14	0.0	0.0
HCO + HO2 <=> CO2 + OH + H	3.000E+13	0.0	0.0
HCO + C2H6 <=> CH2O + C2H5	4.700E+04	2.72	18235.0
HCO + HCO <=> CH2O + CO	1.800E+13	0.0	0.0
HCO + HCO <=> H2 + CO + CO	3.000E+12	0.0	0.0
CH4 <=> CH3 + H	2.132E+31	-5.30	104906.0
CH4 + HO2 <=> CH3 + H2O2	1.122E+13	0.0	24641.0
CH4 + OH <=> CH3 + H2O	1.600E+06	2.1	2462.0
CH4 + O <=> CH3 + OH	1.620E+06	2.30	7094.0
CH4 + H <=> CH3 + H2	2.250E+04	3.0	8756.6
CH4 + CH2 <=> CH3 + CH3	4.300E+12	0.0	10038.0
CH4 + O2 <=> CH3 + HO2	4.040E+13	0.0	56913.0
CH3 + M <=> CH2 + H + M	1.900E+16	0.0	91600.0

CH3 + M <=> CH + H2 + M	6.900E+14	0.0	82460.0
CH3 + HO2 <=> CH3O + OH	5.000E+12	0.0	0.0
CH3 + OH <=> CH2OH + H	2.640E+19	-1.8	8068.0
CH3 + OH <=> CH3O + H	5.740E+12	-0.23	13931.0
CH3 + OH <=> sCH2 + H2O	8.900E+18	-1.8	8067.0
CH3 + OH <=> CH2O + H2	3.190E+12	-0.53	10810.0
CH3 + O <=> CH2O + H	8.430E+13	0.0	0.0
CH3 + H <=> CH2 + H2	7.000E+13	0.0	15100.0
CH3 + O2 <=> CH3O + O	1.320E+14	0.0	31398.0
CH3 + O2 <=> CH2O + OH	3.100E+10	0.0	8747.0
CH3 + CH3 <=> C2H5 + H	3.011E+13	0.0	13513.0
CH3 + CH3 <=> C2H6	2.393E+38	-7.581	11359.0
CH3 + CH3O <=> CH4 + CH2O	2.409E+13	0.0	0.0
CH3 + CH2OH <=> CH4 + CH2O	2.410E+12	0.0	0.0
CH2 + OH <=> CH + H2O	1.130E+07	2.0	3000.0
CH2 + OH <=> CH2O + H	2.500E+13	0.0	0.0
CH2 + O <=> CO + H + H	5.000E+13	0.0	0.0
CH2 + O <=> CO + H2	6.000E+13	0.0	0.0
CH2 + H <=> CH + H2	1.000E+18	-1.56	0.0
CH2 + O2 <=> HCO + OH	4.300E+10	0.0	-500.0
CH2 + O2 <=> CO2 + H2	3.450E+11	0.0	1000.0
CH2 + O2 <=> CO2 + H + H	1.600E+12	0.0	1000.0
CH2 + O2 <=> CO + H2O	1.870E+10	0.0	-1000.0
CH2 + O2 <=> CO + OH + H	8.640E+10	0.0	-500.0
CH2 + O2 <=> CH2O + O	5.000E+13	0.0	9000.0
CH2 + CO2 <=> CH2O + CO	1.100E+11	0.0	1000.0
CH2 + CH2 <=> C2H2 + H2	3.200E+13	0.0	0.0
CH2 + CH2 <=> C2H2 + H + H	4.000E+13	0.0	0.0
CH2 + CH3 <=> C2H4 + H	4.000E+13	0.0	0.0
CH2 + CH <=> C2H2 + H	4.000E+13	0.0	0.0
CH2 + C2H2 <=> H + C3H3	1.200E+13	0.0	6620.0
CH2 + C2H4 <=> C3H6	4.300E+12	0.0	10038.0
CH2 + C2H6 <=> CH3 + C2H5	6.500E+12	0.0	7911.0
CH2 + C3H8 <=> CH3 + IC3H7	2.190E+12	0.0	6405.0
CH2 + C3H8 <=> CH3 + NC3H7	1.790E+12	0.0	6405.0
SCH2 + M <=> CH2 + M	1.000E+13	0.0	0.0
SCH2 + O2 <=> CO + OH + H	3.000E+13	0.0	0.0
SCH2 + H2 <=> CH3 + H	7.000E+13	0.0	0.0
SCH2 + H <=> CH2 + H	2.000E+14	0.0	0.0
SCH2 + H <=> CH + H2	3.000E+13	0.0	0.0
SCH2 + O <=> CO + H + H	1.500E+13	0.0	0.0
SCH2 + O <=> CO + H2	1.500E+13	0.0	0.0
SCH2 + OH <=> CH2O + H	3.000E+13	0.0	0.0
SCH2 + HO2 <=> CH2O + OH	3.000E+13	0.0	0.0
SCH2 + H2O2 <=> CH3O + OH	3.000E+13	0.0	0.0

SCH2 + H2O <=> CH3OH	1.800E+13	0.0	0.0
SCH2 + CH2O <=> CH3 + HCO	1.200E+12	0.0	0.0
SCH2 + HCO <=> CH3 + CO	1.800E+13	0.0	0.0
SCH2 + CH3 <=> C2H4 + H	1.800E+13	0.0	0.0
SCH2 + CH4 <=> CH3 + CH3	4.000E+13	0.0	0.0
SCH2 + C2H6 <=> CH3 + C2H5	1.200E+14	0.0	0.0
SCH2 + C2H2 <=> C3H3 + H	1.800E+14	0.0	0.0
SCH2 + H2O <=> CH2 + H2O	3.000E+13	0.0	0.0
SCH2 + CO2 <=> CH2O + CO	3.000E+12	0.0	0.0
SCH2 + CH2CO <=> C2H4 + CO	1.600E+14	0.0	0.0
CH + OH <=> HCO + H	3.000E+13	0.0	0.0
CH + O <=> CO + H	1.000E+14	0.0	0.0
CH + O2 <=> HCO + O	3.300E+13	0.0	0.0
CH + O2 <=> CO + OH	2.000E+13	0.0	0.0
CH + CO2 <=> HCO + CO	3.400E+12	0.0	690.0
CH + CH4 <=> C2H4 + H	6.000E+13	0.0	0.0
CH + CH3 <=> C2H3 + H	3.000E+13	0.0	0.0
CH3O + M <=> CH2O + H + M	4.880E+15	0.0	22773.0
CH3O + HO2 <=> CH2O + H2O2	3.000E+11	0.0	0.0
CH3O + OH <=> CH2O + H2O	1.000E+13	0.0	0.0
CH3O + O <=> CH2O + OH	1.300E+13	0.0	0.0
CH3O + H <=> CH2O + H2	2.000E+13	0.0	0.0
CH3O + O2 <=> CH2O + HO2	2.349E+10	0.0	1788.0
CH3O + CH2O <=> CH3OH + HCO	1.150E+11	0.0	1280.0
CH3O + CO <=> CH3 + CO2	1.566E+13	0.0	11804.0
CH3O + HCO <=> CH3OH + CO	9.000E+13	0.0	0.0
CH3O + C2H5 <=> CH2O + C2H6	2.410E+13	0.0	0.0
CH3O + C2H3 <=> CH2O + C2H4	2.410E+13	0.0	0.0
CH3O + C2H4 <=> CH2O + C2H5	1.200E+11	0.0	7000.0
CH2O + M <=> HCO + H + M	1.260E+16	0.0	77898.0
CH2O + HO2 <=> HCO + H2O2	4.000E+12	0.0	11665.0
CH2O + OH <=> HCO + H2O	1.716E+09	1.18	-447.0
CH2O + O <=> HCO + OH	1.807E+13	0.0	3088.0
CH2O + H <=> HCO + H2	1.260E+08	1.62	2170.0
CH2O + O2 <=> HCO + HO2	2.040E+13	0.0	39000.0
CH2O + CH3 <=> HCO + CH4	3.351E+13	0.0	10210.0
C2H6 <=> C2H5 + H	2.080E+38	-7.08	106507.0
C2H6 + HO2 <=> C2H5 + H2O2	1.210E+12	0.0	17600.0
C2H6 + OH <=> C2H5 + H2O	4.100E+06	2.06	860.0
C2H6 + O <=> C2H5 + OH	1.930E-02	4.85	2029.0
C2H6 + H <=> C2H5 + H2	5.250E+14	0.0	12800.0
C2H6 + O2 <=> C2H5 + HO2	1.000E+13	0.0	51000.0
C2H6 + CH3O <=> C2H5 + CH3OH	3.020E+11	0.0	7000.0
C2H6 + CH3 <=> C2H5 + CH4	7.536E+00	3.727	9883.0
C2H5 + HO2 <=> C2H4 + H2O2	3.000E+11	0.0	0.0

$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	2.409E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	2.409E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3$	4.238E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H}$	5.298E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}$	3.046E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	1.250E+14	0.0	8000.0
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2$	2.560E+19	-2.77	1977.0
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$	1.144E+12	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$	1.400E+12	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{M}$	3.000E+17	0.0	79350.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{M} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{M}$	2.970E+17	0.0	96560.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{OH}$	2.820E+12	0.0	17114.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.810E+13	0.0	5941.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{HCO}$	1.600E+08	1.44	530.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \Rightarrow \text{CH}_2 + \text{HCO} + \text{H}$	1.600E+08	1.44	530.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	1.000E+14	0.0	15009.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5$	1.051E+14	-0.5	655.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{HO}_2$	4.000E+13	0.0	61500.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_3$	5.000E+14	0.0	64700.0
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4$	4.160E+12	0.0	11128.0
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	3.160E+14	0.0	57000.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3$	3.381E+14	-0.791	2740.0
$\text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{H}$	2.373E+32	-5.28	130688.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{CH}_3 + \text{CO} + \text{OH}$	3.000E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	3.000E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	3.000E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$	3.000E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{HCO}$	4.000E+12	0.0	-250.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	5.000E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{AC}_3\text{H}_4 + \text{H}$	3.000E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	3.910E+11	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	1.500E+13	0.0	10000.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	3.000E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}$	2.000E+12	0.0	5000.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$	9.034E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HCO}$	5.420E+03	2.81	5862.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	1.084E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6$	5.000E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	1.270E+12	0.0	7305.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{OH}$	2.000E+08	1.5	30100.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{HO}_2$	1.210E+12	0.0	74520.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{OH}$	6.090E+09	0.0	7948.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	2.710E+13	0.0	10500.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	2.192E-04	4.5	-1000.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCCOH} + \text{H}$	5.059E+05	2.3	13500.0

$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$	3.851E+23	-3.35	6596.0
$\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	5.000E+15	0.0	28000.0
$\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2$	2.000E+13	0.0	4000.0
$\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{OH}$	2.000E+13	0.0	4000.0
$\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	1.000E+13	0.0	2000.0
$\text{C}_2\text{H}_2\text{OH} + \text{O}_2 \Rightarrow \text{HCO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2$	4.000E+12	0.0	-250.0
$\text{HCCOH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	1.000E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	1.506E+13	0.0	3100.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}$	1.448E+06	2.09	1560.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}$	5.792E+06	2.09	1560.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4$	1.800E+11	0.0	17290.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{SC}_3\text{H}_5$	1.610E+40	-8.58	20331.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{AC}_3\text{H}_5$	2.610E+46	-9.82	36951.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{AC}_3\text{H}_4 + \text{H}$	6.740E+19	-2.08	31591.0
$\text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{PC}_3\text{H}_4 + \text{H}$	6.000E+12	0.0	17000.0
$\text{C}_2\text{H} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{H}$	2.000E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CH}$	1.000E+13	0.0	0.0
$\text{C}_2\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{HCO}$	2.410E+12	0.0	0.0
$\text{CH}_2\text{CO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO} + \text{M}$	3.600E+15	0.0	59270.0
$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}_2$	2.000E+13	0.0	61500.0
$\text{CH}_2\text{CO} + \text{HO}_2 \Rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CO} + \text{OH}$	6.000E+11	0.0	12738.0
$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}_2$	1.760E+12	0.0	1349.0
$\text{CH}_2\text{CO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{HCCO} + \text{OH}$	1.000E+13	0.0	8000.0
$\text{CH}_2\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}$	6.700E+13	0.0	0.0
$\text{CH}_2\text{CO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{CO}$	3.715E+13	0.0	3660.0
$\text{CH}_2\text{CO} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5 + \text{CO}$	2.000E+12	0.0	3000.0
$\text{HCCO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CH} + \text{CO} + \text{M}$	6.000E+15	0.0	58821.0
$\text{HCCO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{CO} + \text{H}$	1.000E+13	0.0	0.0
$\text{HCCO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{CO} + \text{H}$	1.930E+14	0.0	590.0
$\text{HCCO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2 + \text{CO}$	1.500E+14	0.0	0.0
$\text{HCCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}$	1.400E+09	1.0	0.0
$\text{HCCO} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H} + \text{CH}_2\text{O}$	1.000E+13	0.0	2000.0
$\text{HCCO} + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CO}$	3.000E+13	0.0	0.0
$\text{HCCO} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_3\text{H}_3 + \text{CO}$	1.000E+11	0.0	3000.0
$\text{HCCO} + \text{CH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO}$	5.000E+13	0.0	0.0
$\text{HCCO} + \text{HCCO} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CO} + \text{CO}$	1.000E+13	0.0	0.0
$\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 + \text{OH}$	1.565E+46	-9.28	103522.0
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	6.300E+12	0.0	19360.0
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	4.532E+11	0.33	1160.0
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3.629E+11	0.7	5868.0
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{OH}$	1.000E+13	0.0	4690.0
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	4.000E+13	0.0	6100.0
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_3\text{O}$	1.549E+12	0.0	79570.0
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH} + \text{CH}_4$	3.566E+11	0.0	8663.0
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O} + \text{CH}_4$	4.677E+05	2.328	12764.0

CH ₂ OH + M <=> CH ₂ O + H + M	1.000E+14	0.0	25100.0
CH ₂ OH + H <=> CH ₂ O + H ₂	3.000E+13	0.0	0.0
CH ₂ OH + O ₂ <=> CH ₂ O + HO ₂	2.168E+14	0.0	4690.0
CH ₃ HCO <=> CH ₃ + HCO	2.449E+16	0.0	84128.0
CH ₃ HCO + HO ₂ <=> CH ₃ CO + H ₂ O ₂	1.700E+12	0.0	10700.0
CH ₃ HCO + OH <=> CH ₃ CO + H ₂ O	1.000E+13	0.0	0.0
CH ₃ HCO + O <=> CH ₃ CO + OH	5.000E+12	0.0	1790.0
CH ₃ HCO + H <=> CH ₃ CO + H ₂	4.000E+13	0.0	4210.0
CH ₃ HCO + O ₂ <=> CH ₃ CO + HO ₂	2.000E+13	0.5	42200.0
CH ₃ HCO + CH ₃ <=> CH ₃ CO + CH ₄	2.000E-06	5.64	2464.0
CH ₃ CO + M <=> CH ₃ + CO + M	8.640E+15	0.0	14400.0
C ₃ H ₈ <=> C ₂ H ₅ + CH ₃	6.033E+94	-22.7	130427.0
C ₃ H ₈ + O ₂ <=> NC ₃ H ₇ + HO ₂	4.000E+13	0.0	47500.0
C ₃ H ₈ + O ₂ <=> IC ₃ H ₇ + HO ₂	4.000E+13	0.0	47500.0
C ₃ H ₈ + HO ₂ <=> NC ₃ H ₇ + H ₂ O ₂	9.520E+04	2.55	16494.0
C ₃ H ₈ + HO ₂ <=> IC ₃ H ₇ + H ₂ O ₂	1.928E+04	2.6	13910.0
C ₃ H ₈ + OH <=> NC ₃ H ₇ + H ₂ O	3.160E+07	1.80	934.0
C ₃ H ₈ + OH <=> IC ₃ H ₇ + H ₂ O	7.060E+06	1.90	-159.0
C ₃ H ₈ + O <=> NC ₃ H ₇ + OH	3.715E+06	2.4	5505.0
C ₃ H ₈ + O <=> IC ₃ H ₇ + OH	5.495E+05	2.5	3140.0
C ₃ H ₈ + H <=> NC ₃ H ₇ + H ₂	1.336E+06	2.54	6756.0
C ₃ H ₈ + H <=> IC ₃ H ₇ + H ₂	1.014E+04	2.88	2931.0
C ₃ H ₈ + CH ₃ <=> NC ₃ H ₇ + CH ₄	3.000E+12	0.0	11710.0
C ₃ H ₈ + CH ₃ <=> IC ₃ H ₇ + CH ₄	8.070E+11	0.0	10110.0
C ₃ H ₈ + C ₂ H ₅ <=> NC ₃ H ₇ + C ₂ H ₆	3.160E+11	0.0	12300.0
C ₃ H ₈ + C ₂ H ₅ <=> IC ₃ H ₇ + C ₂ H ₆	5.010E+10	0.0	10400.0
C ₃ H ₈ + C ₂ H ₃ <=> NC ₃ H ₇ + C ₂ H ₄	6.000E+02	3.3	10502.0
C ₃ H ₈ + C ₂ H ₃ <=> IC ₃ H ₇ + C ₂ H ₄	1.000E+03	3.1	8829.0
C ₃ H ₈ + IC ₃ H ₇ <=> NC ₃ H ₇ + C ₃ H ₈	1.000E+11	0.0	12900.0
C ₃ H ₈ + AC ₃ H ₅ <=> NC ₃ H ₇ + C ₃ H ₆	7.940E+11	0.0	20500.0
C ₃ H ₈ + AC ₃ H ₅ <=> IC ₃ H ₇ + C ₃ H ₆	7.940E+11	0.0	16200.0
C ₃ H ₈ + CH ₃ O <=> NC ₃ H ₇ + CH ₃ OH	3.180E+11	0.0	7050.0
C ₃ H ₈ + CH ₃ O <=> IC ₃ H ₇ + CH ₃ OH	7.200E+10	0.0	4470.0
NC ₃ H ₇ <=> C ₂ H ₄ + CH ₃	1.260E+13	0.0	30404.0
NC ₃ H ₇ + O ₂ <=> C ₃ H ₆ + HO ₂	3.580E+09	0.0	-3532.0
IC ₃ H ₇ <=> C ₂ H ₄ + CH ₃	1.000E+14	0.0	45000.0
IC ₃ H ₇ + O ₂ <=> C ₃ H ₆ + HO ₂	2.754E+10	0.0	-2151.0
C ₃ H ₆ <=> AC ₃ H ₅ + H	4.570E+14	0.0	88900.0
C ₃ H ₆ <=> SC ₃ H ₅ + H	7.590E+14	0.0	101300.0
C ₃ H ₆ <=> TC ₃ H ₅ + H	1.450E+15	0.0	98060.0
C ₃ H ₆ <=> C ₂ H ₃ + CH ₃	7.000E+15	0.0	87240.0
C ₃ H ₆ + HO ₂ <=> C ₃ H ₆ O + OH	1.020E+12	0.0	14964.0
C ₃ H ₆ + HO ₂ <=> AC ₃ H ₅ + H ₂ O ₂	1.500E+11	0.0	14190.0
C ₃ H ₆ + HO ₂ <=> SC ₃ H ₅ + H ₂ O ₂	7.500E+09	0.0	12570.0
C ₃ H ₆ + HO ₂ <=> TC ₃ H ₅ + H ₂ O ₂	3.000E+09	0.0	9930.0

C3H6 + OH <=> AC3H5 + H2O	1.250E+13	0.0	3060.0
C3H6 + OH <=> SC3H5 + H2O	4.988E+12	0.0	3060.0
C3H6 + OH <=> TC3H5 + H2O	2.500E+12	0.0	3060.0
C3H6 + O <=> C2H5 + HCO	6.833E+06	1.57	-628.0
C3H6 + O <=> CH3 + CH3CO	9.111E+06	1.57	-628.0
C3H6 + O <=> C2H4 + CH2O	4.555E+06	1.57	-628.0
NC3H7 <=> C3H6 + H	1.260E+13	0.0	38498.0
C3H6 + H <=> IC3H7	5.704E+09	1.16	874.0
C3H6 + H <=> AC3H5 + H2	6.457E+12	0.0	4445.0
C3H6 + H <=> SC3H5 + H2	3.250E+11	0.0	4445.0
C3H6 + O2 <=> AC3H5 + HO2	1.950E+12	0.0	39000.0
C3H6 + O2 <=> SC3H5 + HO2	1.950E+12	0.0	39000.0
C3H6 + O2 <=> TC3H5 + HO2	1.950E+12	0.0	44000.0
C3H6 + CH3 <=> AC3H5 + CH4	1.600E+11	0.0	8800.0
C3H6 + CH3 <=> SC3H5 + CH4	3.300E+11	0.0	10110.0
C3H6 + CH3 <=> TC3H5 + CH4	5.000E+10	0.0	8030.0
C3H6 + C2H5 <=> AC3H5 + C2H6	1.000E+11	0.0	9800.0
C3H6O => C2H5 + HCO	1.260E+14	0.0	58000.0
AC3H5 + O2 <=> CH2O + HCO + CH2	3.155E+11	0.0	17210.0
AC3H5 + HO2 => C2H3 + CH2O + OH	1.125E+12	0.0	0.0
AC3H5 + H <=> AC3H4 + H2	1.810E+13	0.0	0.0
AC3H5 + O => C3H3OH + H	6.030E+13	0.0	0.0
AC3H5 + O => C2H4 + CO + H	1.807E+14	0.0	0.0
AC3H5 + CH3 <=> AC3H4 + CH4	1.000E+11	0.0	0.0
AC3H5 + C2H5 <=> AC3H4 + C2H6	4.000E+11	0.0	0.0
AC3H5 + C2H3 <=> AC3H4 + C2H4	1.000E+12	0.0	0.0
SC3H5 <=> PC3H4 + H	2.240E+13	0.0	43500.0
SC3H5 + O2 <=> CH3HCO + HCO	4.335E+12	0.0	0.0
SC3H5 + HO2 => CH2CO + CH3 + OH	4.500E+12	0.0	0.0
SC3H5 + H <=> AC3H4 + H2	3.333E+12	0.0	0.0
SC3H5 + O => CH2CO + CH3	1.807E+14	0.0	0.0
SC3H5 + CH3 <=> AC3H4 + CH4	1.000E+11	0.0	0.0
SC3H5 + C2H5 <=> AC3H4 + C2H6	1.000E+11	0.0	0.0
SC3H5 + C2H3 <=> AC3H4 + C2H4	1.000E+11	0.0	0.0
TC3H5 <=> AC3H5	2.000E+13	0.0	47000.0
TC3H5 + O2 <=> CH3CO + CH2O	3.155E+11	0.0	17210.0
TC3H5 + HO2 => CH2CO + CH3 + OH	4.500E+12	0.0	0.0
TC3H5 + O => CH2CO + CH3	1.807E+14	0.0	0.0
TC3H5 + H <=> AC3H4 + H2	3.333E+12	0.0	0.0
TC3H5 + O => HCCO + CH3 + H	1.807E+14	0.0	0.0
TC3H5 + CH3 <=> AC3H4 + CH4	1.000E+11	0.0	0.0
TC3H5 + C2H5 <=> AC3H4 + C2H6	1.000E+11	0.0	0.0
TC3H5 + C2H3 <=> AC3H4 + C2H4	1.000E+11	0.0	0.0
AC3H4 + M <=> C3H3 + H + M	2.000E+18	0.0	80000.0
AC3H4 + AC3H4 <=> AC3H5 + C3H3	5.000E+14	0.0	64700.0

AC3H4 <=> PC3H4	1.202E+15	0.0	92400.0
AC3H4 + O2 <=> C3H3 + HO2	4.000E+13	0.0	61500.0
AC3H4 + HO2 => CH2CO + CH2 + OH	4.000E+12	0.0	17114.0
AC3H4 + OH <=> C3H3 + H2O	1.450E+13	0.0	4170.0
AC3H4 + OH <=> CH2CO + CH3	1.000E+12	0.0	-393.0
AC3H4 + O <=> C2H3 + HCO	1.100E-02	4.613	-4243.0
AC3H4 + O <=> C2H4 + CO	9.000E-03	4.613	-4243.0
AC3H4 + O => C2H2 + HCO + H	3.000E-03	4.613	-4243.0
AC3H4 + H <=> AC3H5	4.000E+12	0.0	2700.0
AC3H4 + H <=> TC3H5	8.500E+12	0.0	2000.0
AC3H4 + H <=> C3H3 + H2	1.000E+12	0.0	1500.0
AC3H4 + CH3 <=> C3H3 + CH4	2.000E+11	0.0	7700.0
AC3H4 + AC3H5 <=> C3H3 + C3H6	2.000E+11	0.0	7700.0
PC3H4 + M <=> C3H3 + H + M	4.700E+18	0.0	80000.0
PC3H4 + O2 <=> C3H3 + HO2	2.500E+12	0.0	51000.0
PC3H4 + O2 => HCCO + OH + CH2	1.000E+07	1.5	30100.0
PC3H4 + HO2 => C2H4 + CO + OH	6.090E+09	0.0	7948.0
PC3H4 + OH <=> C3H3 + H2O	1.500E+03	3.0	200.0
PC3H4 + OH <=> CH2CO + CH3	5.000E-04	4.5	-1000.0
PC3H4 + O <=> CH2CO + CH2	6.400E+12	0.0	2010.0
PC3H4 + O <=> C2H3 + HCO	3.200E+12	0.0	2010.0
PC3H4 + O <=> HCCO + CH3	6.300E+12	0.0	2010.0
PC3H4 + O => HCCO + CH2 + H	3.200E+11	0.0	2010.0
PC3H4 + H <=> TC3H5	6.500E+12	0.0	1999.0
PC3H4 + H <=> C3H3 + H2	1.000E+12	0.0	1500.0
PC3H4 + CH3 <=> C3H3 + CH4	2.000E+11	0.0	7700.0
PC3H4 + C2H <=> C3H3 + C2H2	1.000E+12	0.0	0.0
PC3H4 + C2H3 <=> C3H3 + C2H4	1.000E+11	0.0	7700.0
PC3H4 + AC3H5 <=> C3H3 + C3H6	2.000E+12	0.0	7700.0
C3H3 + H <=> C3H2 + H2	5.000E+13	0.0	3000.0
C3H3 + O => C2H2 + HCO	1.385E+14	0.0	0.0
C3H3 + OH <=> C3H2 + H2O	1.000E+13	0.0	0.0
C3H3 + O2 <=> CH2CO + HCO	1.400E+10	0.0	2260.0
C3H3 + CH3 <=> C2H5 + C2H	1.000E+13	0.0	37500.0
C3H3 + CH2 <=> C4H4 + H	4.000E+12	0.0	0.0
C3H3 + C3H3 => C2H2 + C2H2 + C2H2	5.000E+11	0.0	0.0
CH + C2H2 <=> C3H2 + H	1.000E+14	0.0	0.0
C3H2 + O2 <=> HCCO + HCO	3.000E+10	0.0	2870.0
C2H2 + C2H2 <=> C4H3 + H	2.000E+12	0.0	45900.0
C2H2 + C2H <=> C4H2 + H	3.500E+13	0.0	0.0
C4H3 + M <=> C4H2 + H + M	1.000E+16	0.0	59700.0
C4H2 + OH <=> C3H2 + HCO	6.660E+12	0.0	-410.0
C3H2 + OH <=> C2H2 + HCO	5.000E+13	0.0	0.0
C4H6 + O <=> C2H4 + CH2CO	4.500E+08	1.45	-858.0
C4H6 + O <=> AC3H5 + HCO	4.500E+08	1.45	-858.0

$\text{AC}_3\text{H}_5 + \text{CH}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{H}$	3.000E+13	0.0	0.0
$\text{IC}_3\text{H}_7 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{CH}_3$	2.770E+10	0.0	6504.0
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6 + \text{CH}_3$	7.200E+11	0.0	5008.0
$\text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_4\text{H}_6$	1.000E+12	0.0	0.0
$\text{CH}_2\text{HCO} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	1.600E+13	0.0	35000.0
$\text{CH}_2\text{HCO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}$	1.000E+13	0.0	47000.0
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	1.600E+13	0.0	35000.0